Acetylen-Gold-Komplexe

Hans Forkl

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546014_0036

Acetylen – Gold – Komplexe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Hans Forkl

aus

Tepl

1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Hüttel

2. Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juni 1972

Satz u. Druck: Steinbauer & Rau, 8 München 13

Meinen Eltern

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom September 1969 bis Januar 1972 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. R. Hüttel,

meinem sehr verehrten Lehrer, möchte ich aufrichtig für die stete Hilfsbereitschaft bei der Durchführung meiner Arbeit und für die bereitwillige Förderung danken.

Den Institutsvorständen

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen

und

Herrn Prof. Dr. R. Gompper

danke ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Herrn Dr. H. D. Bartunik

(Physik-Department der TU München) danke ich für die Aufnahme und Diskussion der Mössbauerspektren.

Ein ESCA-Spektrum wurde von

Herrn Dr. F. Holsboer

(Institut für Anorganische Chemie der Universität München) angefertigt und gedeutet. Auch ihm sei herzlich gedankt.

Herrn H. Schulz,

dem Leiter des Mikroanalytischen Labors, und

Herrn H. Huber,

dem Leiter des physikalischen Labors, danke ich für die Mühe, die sie sich oft bei der Lösung analytischer und meßtechnischer Schwierigkeiten auferlegt haben.

Inhaltsübersicht

		Seite
1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Bindungsfragen in Olefin- und Acetylen-Komplexen	2
3	Acetylen-Gold(I)-Komplexe	6
3.1	Liganden-Austausch der Acetylen-Gold(I)-Komplexe	6
3.2	Bestimmung der Komplexbildungskonstanten	7
4	Thermische Zersetzung von DMA · AuCl	9
	Bildung der Zersetzungsprodukte	13
4.1	Thermische Beständigkeit von Tolan · AuCl	13
4.2	IR-Spektrum von Tolan · AuCl	14
4.3	Bindungsverhältnisse und Struktur von Tolan · AuCl	15
5	Acetylen-Komplexe aus Gold(III)-chlorid	16
	Thermische Zersetzung von $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$	17
5.1	Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$	19
6	Mössbauerspektren von DMA · AuCl und $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$	21
	Diskussion der Mössbauerspektren	23
7	π-Komplexe des Gold(III)	25
8	Gold(III)-Vinylverbindungen	27
8.1	Reaktionen der Gold(III)-Vinylverbindungen mit Pyridin	27
8.2	Struktur von DMA · Pyr · $AuCl_3$	27
8.3	Strukturen von σ-DMA · Au_2Cl_6 und σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$	30
9	Reaktionen von σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$	32
9.1	Zersetzungsreaktionen bei -20^0 und 0^0C	32
9.2	Reaktion von σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ mit Dimethylacetylen	34
10	Zusammenfassendes Reaktionsschema	35
11	Mechanistischer Vorschlag für die Bildung von trans-3.4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten	35
12	Hexin-(3) und $AuCl_3$	37
13	Acetylen-carbonsäure-ester und AuCl bzw. $AuCl_3$	37
14	Hexamethyl-Dewarbenzol und $AuCl_3$	38
15	Zusammenfassung	39

Seite

Experimenteller Teil 41

Allgemeine Vorbemerkungen 41

Darstellung der Ausgangsverbindungen 42

1) Darstellung von $AuCl_3$ 42

2) Darstellung von AuCl 43

3) Darstellung der Acetylene 44

a) Diphenylacetylen 44

b) Phenyl-methyl-acetylen 44

Darstellung der Gold(I)-Komplexe 44

1) DMA · AuCl 45

Reaktionen von DMA · AuCl 46

Thermische Zersetzung von DMA · AuCl 46

2) Hexin · AuCl 47

3) Tolan · AuCl 48

Reaktionen von Tolan · AuCl 49

4) Acetylen-carbonsäure-ester und AuCl 50

5) Phenyl-methyl-acetylen und AuCl 50

Umsetzung der Acetylene mit Gold(III)-chlorid 51

1) Tolan · Au_2Cl_4 (in CH_2Cl_2) 51

2) Tolan · Au_2Cl_4 (in CH_2Cl_2/Nitrobenzol) 51

Untersuchung der Mutterlauge 52

Bestimmung der Oxidationszahl des Goldes in Tolan · Au_2Cl_4 53

3) Phenyl-methyl-acetylen und $AuCl_3$ 55

4) Hexin-(3) und $AuCl_3$ 56

5) Dimethylacetylen und $AuCl_3$ 56

Thermische Zersetzung von $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$ 57

Herstellung von Vergleichssubstanzen zur Identifizierung der bei der therm. Zers. entstehenden Produkte 58

Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$ 60

6) π-DMA · Au_2Cl_6, Darstellung und Reaktionen 62

7) σ-DMA · Au_2Cl_6, Darstellung und Reaktionen 63

8) π-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$, Darstellung 64

Reaktion mit Pyridin 65

Seite

9) σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$, Darstellung 65
Reaktion mit Pyridin 66
Reaktion mit DMA 66
Umsetzung mit Tolan 67
Thermische Zersetzung 67
10) Darstellung von $DMA \cdot Pyr \cdot AuCl_3$ 68
11) Acetylen-carbonsäure-ester und $AuCl_3$ 69
12) Hexamethyl-Dewarbenzol und $AuCl_3$ 71

1. Einleitung

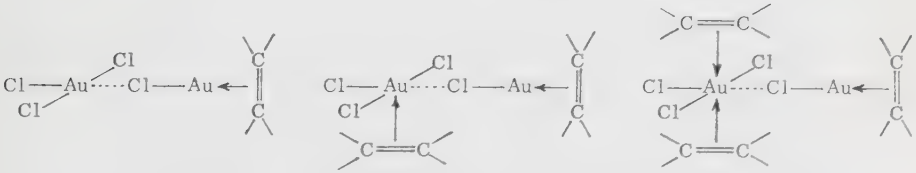
Seit langem sind π-Komplexe von Silber und Kupfer mit Olefinen und Acetylenen bekannt [1,2,3]. Analoge Komplexe sollten auch von Gold existieren. In der Tat konnten 1964 A.J. Chalk [4] sowie gleichzeitig R. Hüttel und Mitarbeiter [5,6,7] Komplexe von Goldchloriden mit Olefinen isolieren.

Je nach Art des eingesetzten Chlorides - AuCl oder $AuCl_3$ - entstanden zwei Typen von Verbindungen. Mit Gold(I)-chlorid bildeten sich farblose, kristalline Komplexe der Formel Olefin · AuCl.

Dieselben Verbindungen ergaben sich auch bei der Umsetzung von Olefinen mit $AuCl_3$ als Endstufe bei Temperaturen von 20^0-0^0. Als Zwischenprodukte bei tieferer Temperatur konnten hier aber Komplexe der Formel $Ol_n \cdot Au_2Cl_4$ (n = 1 bis 3) isoliert werden, in denen nebeneinander Au^I und Au^{III} vorliegen. Bei der Umsetzung war die Hälfte des Au^{III} unter Chlorierung des Olefins zu Au^I reduziert worden.

Unbekannt war allerdings die Struktur dieses Verbindungstyps geblieben.

Reinheimer hatte dafür folgende hypothetische Vorstellung entwickelt [8,9]:



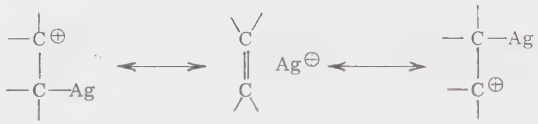
Es bestand nun die Frage, ob und wie auch Acetylene mit den obengenannten Goldchloriden reagieren. Analogien waren einerseits zur Chemie der Gold-Olefinkomplexe, andererseits zur Chemie der Silber-Acetylen-Komplexe zu erwarten. Von der Betrachtung ausgeklammert konnten der Grundkörper der Reihe und monosubstituierte Acetylene bleiben, weil hier seit einiger Zeit schon genaue Untersuchungen vorliegen [10,11].

Damit ergab sich die Aufgabe, Umsetzungen von disubstituierten Acetylenen mit Gold(I)-chlorid und Gold(III)-chlorid zu untersuchen.

2. Bindungsfragen

Für Komplexe von Olefinen und Acetylenen mit Übergangsmetallen wurden verschiedene Möglichkeiten diskutiert, wie man sich die Bindung in solchen Komplexen vorstellen könnte.

S. Winstein und H.J. Lucas [12] versuchten beispielsweise, die Bindung von Olefinen an das Ag^+-Ion von quantenmechanischer Sicht her zu erklären. Daraus resultierten Resonanzformeln folgender Art:

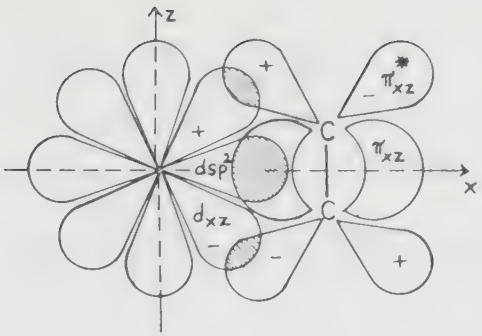


Heute wird ein Modell von M.J.S. Dewar [13,14] - abgeleitet aus der MO-Theorie - allgemein anerkannt, das bisher nicht zu Widersprüchen geführt hat und viele Eigenschaften von Olefinkomplexen erklären kann.

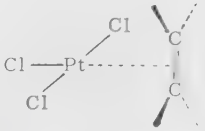
Demnach ergibt sich die Bindung aus zwei Anteilen, nämlich:

1) einer σ-Bindung, die durch Wechselwirkung von besetzten π-Orbitalen des Olefins mit unbesetzten Orbitalen bzw. Hybridorbitalen geeigneter Symmetrie des Metalls zustandekommt. Chatt und Duncanson betrachten für Komplexe des Platins und Palladiums dsp^2-Hybridorbitale als geeignet [15]. In Komplexen von Ag^+ bietet sich dessen leeres 5s-Orbital zur Aufnahme von Elektronen aus dem bindenden Olefin-π-Orbital an.

2) einer π-Bindung, die durch Wechselwirkung von besetzten Orbitalen des Metalls (im allgemeinen d-Orbitale) mit leeren, antibindenden Orbitalen des Olefins zustandekommt und Rückbindung (backdonation, backbonding) genannt wird.



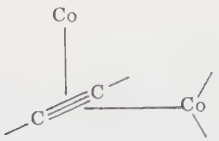
Dieses Schema würde ergeben, daß die Substituenten des Olefins in einer Ebene liegen, die senkrecht auf derjenigen steht, welche durch die übrigen Liganden und das Metall gebildet wird. Röntgenstrukturanalysen - beispielsweise am Zeisesalz $K^+(PtCl_3\text{-}C_2H_4)^- \cdot H_2O$, also an einem Komplex von Pt(II) - haben dies bestätigt. Das Anion besitzt folgende Struktur: [16]



Die Doppelbindung erfährt durch die teilweise Besetzung ihrer antibindenden Orbitale eine Lockerung, die sich besonders deutlich und meßbar in der Verschiebung der IR-Frequenz ihrer Streckschwingung bemerkbar macht. Es treten Verschiebungen um ca. 120 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen auf [1,15,17].

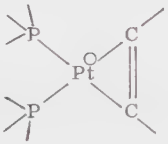
Prinzipiell kann der gleiche Bindungstyp für Komplexe von Acetylenen angenommen werden. Statt des einen π-Systems der Doppelbindung liegen hier jedoch zwei aufeinander senkrecht stehende π-Systeme vor, die auch getrennt zu zwei verschiedenen Metallatomen in Bindungsbeziehung treten können. Diese Möglichkeit wird in der Umsetzung verschiedener Acetylene mit Cobaltcarbonylen verwirklicht, z.B.

$Co_2(CO)_8$ + Tolan $\longrightarrow$ $Co_2(CO)_6 \cdot$ Tolan + 2 CO

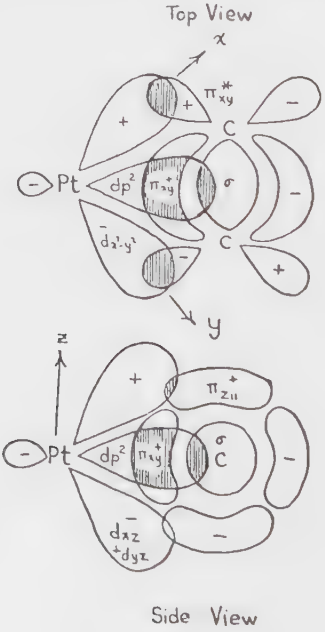


Wie erwartet, liegt zwischen den beiden Co-Atomen und dem Acetylen ein Winkel von ca. 90^0 [18].

Bei Acetylenkomplexen des nullwertigen Platins liegen alle Atome des Moleküls nahezu in einer Ebene. So besitzt z.B. $(PEt_3)_2Pt^0$ · Tolan eine quadratisch planare Struktur [19,20]:



Für solche Komplexe haben Nelson, Wheelock, Cusachs und Joassen aufgrund semi-empirischer Einelektronen-MO-Berechnungen das nachstehende Bindungsmodell aufgestellt [21].



entnommen aus [21]

Zwei p-Orbitale ($p_x + p_y$) und ein d-Orbital (d_{xy}) des Metalls sind zu einem dp^2-Orbital hybridisiert. Dieses Hybridorbital tritt mit dem bindenden MO π_{xy} des Acetylens in Wechselwirkung und bildet damit die σ-Bindung. Eine weitere dative Bindung vom Acetylen zum Metall ist über die beiden p_z-Orbitale des C zu einem Hybrid ($d_{xz} + d_{yz}$) gegeben.

Die Rückbindung findet über folgende Orbitale statt:

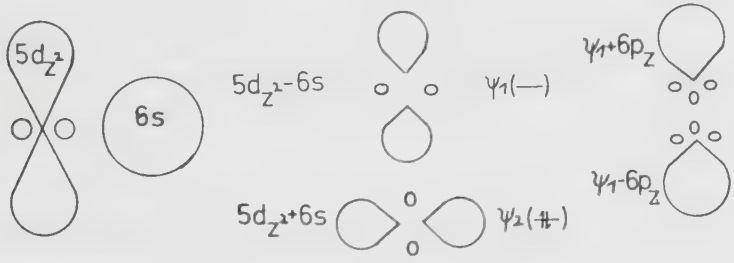
1) Hybrid ($d_{zy} - d_{zx}$) und $\pi^*_{z\parallel}$ (= zur z-Achse parallele Atomorbitale des C)

2) $d_{x^2-y^2}$ und π^*_{xy}

Für Komplexe von Au(I) - Gold ist in dieser Oxidationsstufe isoelektronisch mit Pt(0) - sind prinzipiell die gleichen Bindungsmechanismen zu erwarten.

Speziell für die linearen Komplexe von Cu(I), Ag(I) und Hg(II) wurde von Orgel [22] folgendes Hybridisierungsschema angenommen, welches die Bevorzugung dieser Linearität erklären kann.

Die Koordinationszahl 2 wird dabei deshalb zur bevorzugten, weil durch die Mischung der energetisch ähnlichen 6s- und 5d-Orbitale eine ausreichende Stabilisierung erreicht wird.



Im Au(I) sind alle Orbitale bis ψ_2 voll besetzt. Die Hybride $\psi_1 + 6p$ und $\psi_1 - 6p$, die beide in die z-Richtung weisen, sind allein unbesetzt. Durch hinzutretende Liganden wie Hal, Olefin, Acetylen, Pyridin usw. entstehen so lineare Verbindungen. Nur die letztgenannten Orbitale sind ja zur Aufnahme von Elektronen und Ausbildung kovalenter Bindungen geeignet.

3. Acetylen-Gold(I)-Komplexe

Nach den genannten elektronischen Eigenschaften des "d^{10}-Ions" Au(I) sollte es mit Acetylenen wie mit Olefinen linear aufgebaute Komplexe der allgemeinen Formel L · Au · X bilden, wobei L als einzähliger Ligand aufzufassen ist (X = z.B. Halogen, L = Olefin, Acetylen, Pyridin, Triphenylphosphin).

Wir konnten durch Vereinigung von AuCl mit den entsprechenden Acetylenen bei niedriger Temperatur - die entstehenden Produkte sind sehr temperaturempfindlich - folgende Verbindungen in reiner und kristalliner Form erhalten:

Diphenylacetylen · AuCl,	farbl. Nadeln	75-78° Zers. +)
Hexin · AuCl,	" "	um 0°
Dimethylacetylen · AuCl,	" "	um 0°

+) bei raschem Erhitzen im Röhrchen

Die beiden Komplexe Hexin · AuCl und DMA · AuCl (DMA = Dimethylacetylen) zeigen in ihren Eigenschaften wie erwartet große Ähnlichkeit mit den bekannten Komplexen von Olefinen mit Au(I)[5,6,7] und ebenso mit den Komplexen von Olefinen und Acetylenen mit Ag(I) und Cu(I) [1,2,3]. Auffallend ist die große Instabilität all dieser Verbindungen.

So kann bei entsprechend niedrigem Siedepunkt der ungesättigten Liganden deren Verflüchtigung auf einer Waage beobachtet werden; ihre Bindung an Metalle der Kupfergruppe ist äußerst schwach.

3.1 Austausch des Liganden

Durch Liganden wie Pyridin oder Triphenylphosphin werden die Olefine und Acetylene schnell und quantitativ wieder aus ihren Komplexen verdrängt.

Sehr informativ ist die Tatsache, daß auch im Überschuß vorhandenes freies Acetylen das gebundene aus seinem Komplex vertreiben kann. So wird z.B. Tolan · AuCl aus Hexin · AuCl oder DMA · AuCl besonders leicht durch Austausch des Liganden hergestellt. Das schwerlösliche Tolan · AuCl fällt quantitativ aus den Lösungen der beiden anderen Komplexe aus, wenn man einen Überschuß von Tolan hinzufügt.

$$\text{Acetylen}^1 \cdot \text{AuCl} + \text{Acetylen}^2 \rightleftharpoons \text{Acetylen}^2 \cdot \text{AuCl} + \text{Acetylen}^1$$

Für Acetylen[1] = Acetylen[2] = DMA findet der Austausch so rasch statt, daß das NMR-Signal (Singulett bei 7.76 τ) des gelösten Komplexes mit demjenigen des im Überschuß zugesetzten freien Liganden zu einem einzigen Signal verschmilzt.
Auch bei -80^0 zeigen Hexin · AuCl und DMA · AuCl noch den gleichen Effekt.

3.2 Komplexbildungskonstanten

Die Eigenschaft unserer Komplexe Hexin · AuCl und DMA · AuCl, mit freiem Liganden in einem raschen Austauschgleichgewicht zu stehen, kann zur Bestimmung ihrer Bildungskonstanten durch die NMR-Spektren ausgenützt werden.
Dazu werden zur Komplexlösung verschiedene Mengen an Alkin zugesetzt und die Verschiebung des sich ergebenden "Misch-signals" gegenüber einem beliebigen Standard gemessen.

Nakamo und Higuchi [23] haben die folgenden Gleichungen für die entsprechende Erscheinung an Charge-Transfer-Komplexen formuliert. Sie können aber ohne weiteres auf unsere Gold-Acetylen-Verbindungen übertragen werden.
In unserem Falle fungiert AuCl als "Acceptor" und das Acetylen als "Donor", während Hexin · AuCl bzw. DMA · AuCl als Charge-Transfer-Komplexe angesehen werden. Nach Nakamo und Higuchi können die gesuchten Größen $\tau_{\text{Hexin} \cdot \text{AuCl}}$ bzw. $\tau_{\text{DMA} \cdot \text{AuCl}}$ und

$$K_c = \frac{[\text{Hexin} \cdot \text{AuCl}]}{[\text{Hexin}] \cdot [\text{AuCl}]} \left[\frac{L}{\text{Mol}}\right] \quad \text{bzw.} \quad \frac{[\text{DMA} \cdot \text{AuCl}]}{[\text{DMA}] \cdot [\text{AuCl}]} \left[\frac{L}{\text{Mol}}\right]$$

bestimmt werden, wenn bekannt sind:

1. C_A^o = gesamte eingewogene Menge an komplexiertem AuCl
2. C_D^o = gesamte eingewogene Menge an Acetylen (Acetylen · AuCl + Acetylen)
3. $\Delta\delta_{\text{beob.}}$ = Verschiebung des sich ergebenden Signals gegenüber dem des freien Acetylens

Diese drei Größen werden bestimmt. Ihre Beziehung ist durch die Gleichung I gegeben:

$$\frac{C_A^o}{\Delta\delta_{\text{beob.}}} = \frac{1}{\delta_{AD} - \delta_D} (C_D^o + C_A^o - C_{AD}) + \frac{1}{K_c(\delta_{AD} - \delta_D)} \qquad (I)$$

δ_D ist die Verschiebung der NMR-Absorption von freiem Acetylen gegenüber einem beliebigen Standard. Gesucht sind die Größen δ_{AD} (AD = Komplex) und K_c. Sie können durch folgendes Näherungsverfahren erhalten werden:

$C_A^o/\Delta\delta_{beob.}$ gegen $(C_A^o + C_D^o)$ aufgetragen ergibt eine Gerade, deren Neigung ungefähr $1/(\delta_{AD} - \delta_D)$ beträgt. Die gemessene Neigung wird in Gleichung II eingesetzt:

$$C_{AD} = \frac{\delta_{beob.} - \delta_D}{\delta_{AD} - \delta_D} \cdot C_D^o; \qquad (tg\alpha = 1/(\delta_{AD} - \delta_D) \qquad (II)$$

Damit ergeben sich Werte für C_{AD}. Es wird jetzt

$$C_{AD}^o/\Delta\delta_{beob.} \quad \text{gegen} \quad (C_A^o + C_D^o - C_{AD})$$

aufgetragen. Daraus resultiert ein neuer, besserer Wert für die Neigung der Geraden.

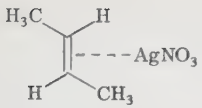
Die daraus berechneten neuen Werte für C_{AD} werden zur Konstruktion einer weiteren Geraden verwendet. Das Verfahren kann so oft wiederholt werden, bis die letzte und die vorletzte Gerade zusammenfallen. In unserem Falle sind schon die zweite und die dritte gezeichnete Gerade nicht mehr unterscheidbar.

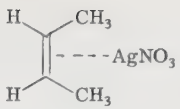
K_c ergibt sich aus dem Ordinatenabschnitt und der Steigung nach Gleichung I. Aus Gl. I wird δ_{AD} zu $1/tg\alpha + \delta_D$ berechnet. Die gewonnenen graphischen Darstellungen für Hexin · AuCl und DMA · AuCl sind auf den folgenden Seiten abgebildet (s.S. 10 u. 11).

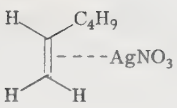
Tabelle 1 NMR-Signale (in CH_2Cl_2 bei -40^0) von Alkinen und ihren AuCl-Komplexen, wahre Lage der Ligandensignale und Stabilitätskonstante K_c der Komplexe

	Alkin		Komplex		$K_c = \frac{[\text{Alkin} \cdot \text{AuCl}]}{[\text{Alkin}] \cdot [\text{AuCl}]}$ L/Mol
	τ_{CH_3}	τ_{CH_2}	$\tau_{beob.}$	$\tau_{ber.}$	
Butin-(2)	8.32	-	7.76	7.66	6.3
Hexin-(3)	8.89	7.85	7.34_{CH_2}	7.17_{CH_2}	5.9

Wie erwartet sind die gefundenen Werte von K_c relativ klein. Zum Vergleich sind folgende Komplexe mit ihren Bildungskonstanten aufgeführt:







K_C +) = 29 L/Mol 72 L/Mol 860 L/Mol

+) gemessen bei 25^0 [24,25].

4. Thermische Zersetzung von DMA · AuCl

Neben dem einfachen Abdissoziieren des Liganden muß als ein weiterer Faktor, welcher für die Unbeständigkeit der Komplexe von Bedeutung ist, die stark oxidierende Wirkung des Goldions angesehen werden.

Ab 0^0 erfolgt rasch die Bildung von metallischem Gold unter Chlorierung des Alkins. Im Falle des DMA · AuCl konnten dabei alle Chlorierungsprodukte des DMA, die bei dieser Zersetzung entstehen, durch ihr NMR-Spektrum identifiziert werden. Vergleichssubstanzen wurden auf unabhängigem Wege hergestellt (s. Lit.-Angaben).

Tabelle 2 Reaktionsprodukte aus DMA · AuCl beim langsamen Erwärmen von -30^0 auf $+20^0$ in Deuterochloroform

Produkt	Menge (%)	NMR(τ_{CH_3})	Lit.
2.5-Dichlor-3.4-dimethyl-hexadien-(2.4)	45	8.02 8.13 (Qu, J = 1.6 Hz)	26
trans-2.3-Dichlor-buten-(2)	6	7.80 (S)	27
trans-3.4-Dichlor-tetra-methylcyclobuten	45	8.24 (S) 8.35 (S)	28
cis-2.3-Dichlorbuten-(2)	4	7.85 (S)	27

Die Mengenangaben beziehen sich auf die in den chlorhaltigen Produkten enthaltenen C_4-Einheiten. Die NMR-Signale wurden nach den in der Spalte "Lit." genannten Angaben zur Identifizierung der Verbindungen verwendet.

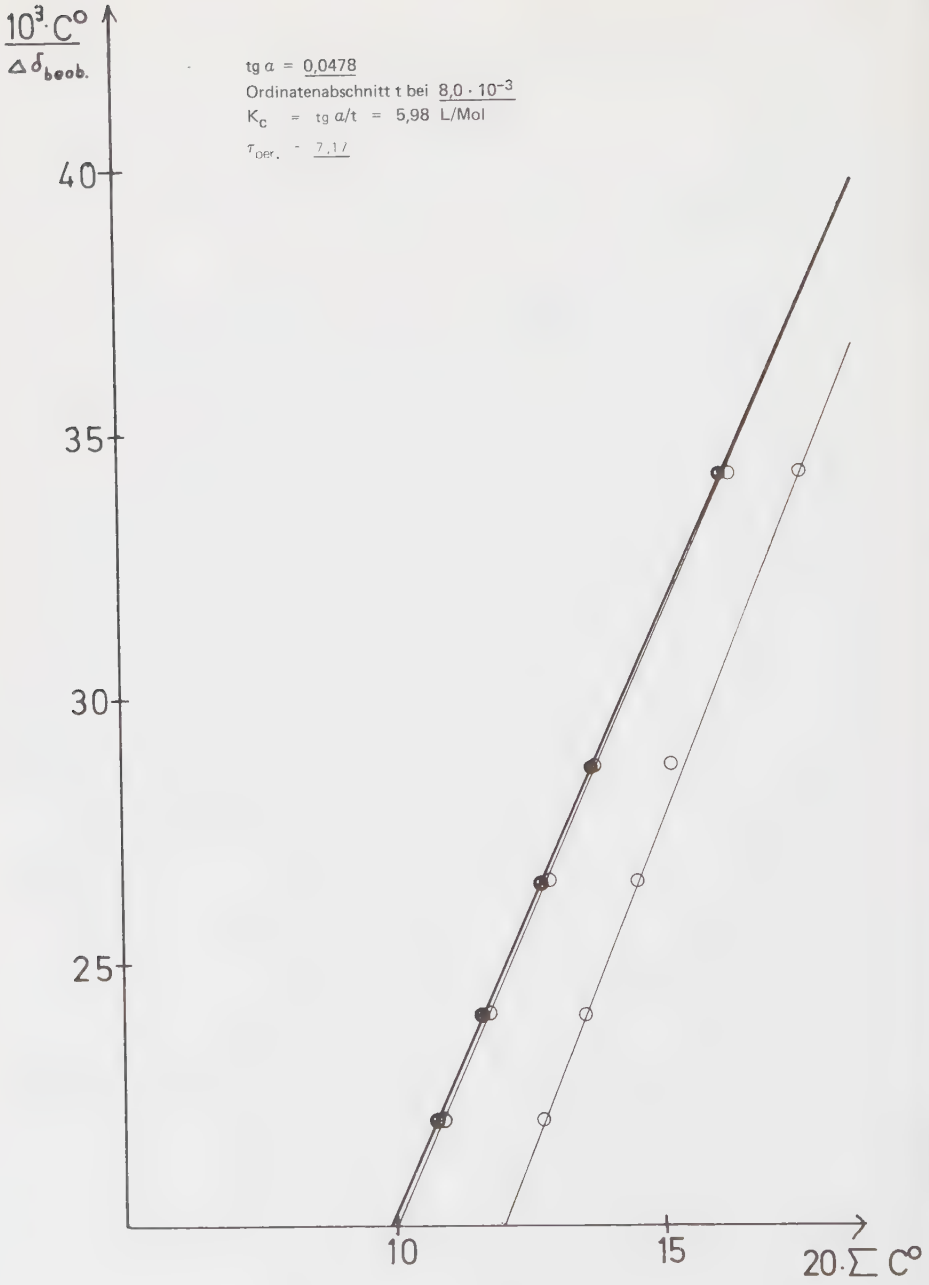


Abb. 1 Komplexbildungskonstante und wahre chemische Verschiebung von Hexin·AuCl

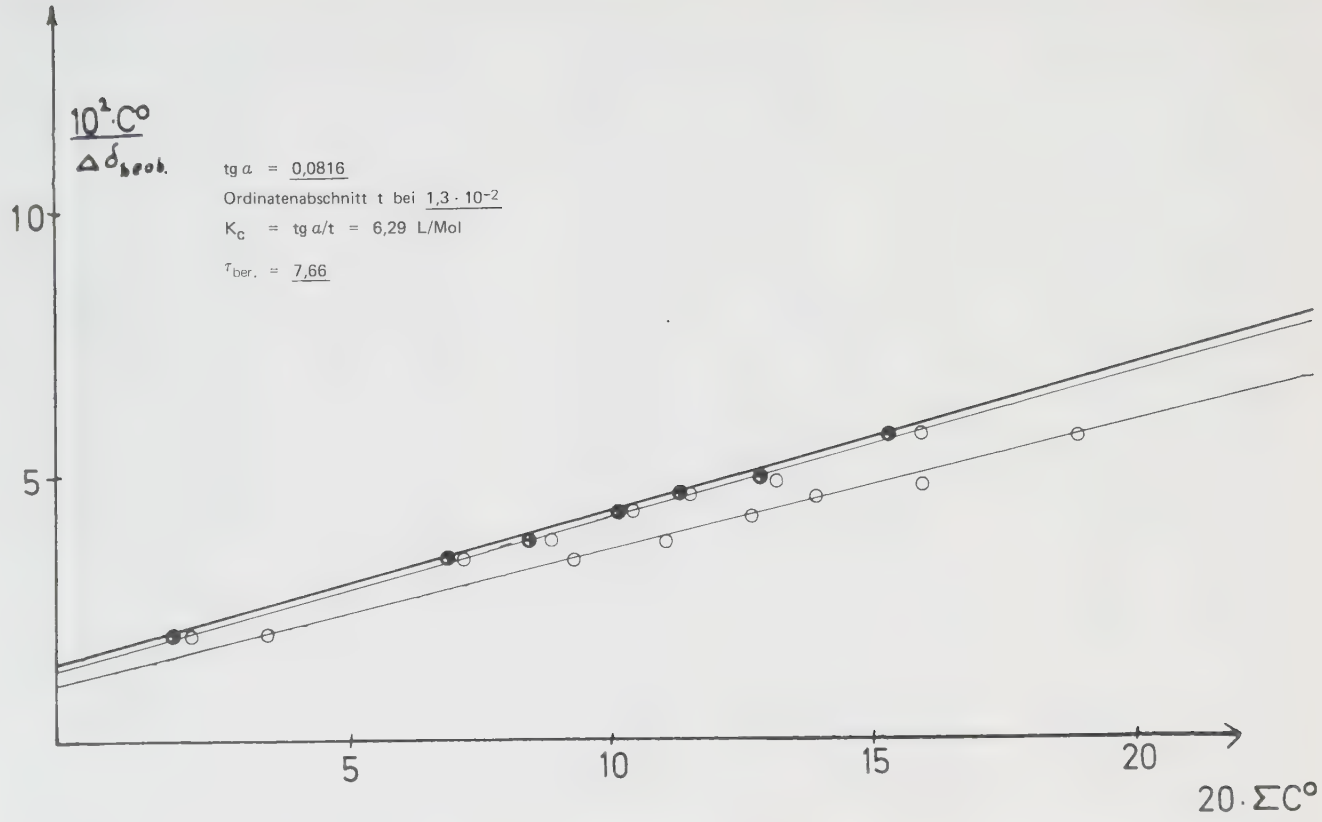
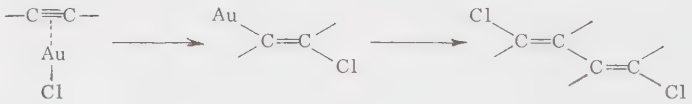


Abb. 2 Komplexbildungskonstante und wahre chemische Verschiebung von DMA·AuCl

Wegen des einfachen NMR-Spektrums von 2.5-Dichlor-3.4-dimethylhexadien-(2.4) muß ihm eine symmetrische Struktur

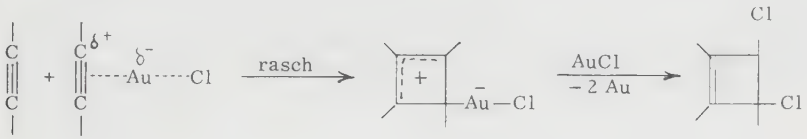
zugeschrieben werden.

Die Gesamtausbeute an chlorierten Produkten beträgt nur 45% (bezogen auf DMA · AuCl). Der Rest wurde als freies Dimethylacetylen nachgewiesen.
Als einziges Reaktionsprodukt in 85% Ausbeute (bez. auf DMA · AuCl) entsteht das trans-3.4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten, wenn die thermische Zersetzung des Komplexes in einem Überschuß an freiem DMA ausgeführt wird. Die Dimerisierung des DMA zum Dichlorhexadien wird dabei völlig in den Hintergrund gedrängt. Für diese Dimerisierung kann man in Analogie zur Zersetzung der bekannten Vinyl-Silber(I)- [29,30,31] oder Vinylkupfer(I)-Verbindungen [31] bei -20°, bei der ebenfalls Dimere (methylierte Butadiene) entstehen, die Bildung von Vinyl-Gold(I)-Verbindungen als Zwischenstufen annehmen.

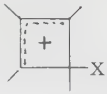


Ein gesicherter Mechanismus für den Übergang der Vinylverbindung in das Butadienderivat konnte bisher nicht gefunden werden. Ein reiner Radikalmechanismus wird von Whitesides und Casey [31] ausgeschlossen, weil bei der Dimerisierung des organischen Restes die Konfiguration an der Doppelbindung zu 99% erhalten bleibt. Um diese Stereospezifität der Reaktion - z.B. bei Anwesenheit des Propenylradikals - zu erreichen, müßte die Geschwindigkeit der Dimerisierung 100mal größer sein, als die der Inversion des Radikals ($K_{invers.} = 10^8 - 10^{10}\ sec^{-1}$).

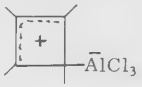
Bei der thermischen Zersetzung von DMA · AuCl in Gegenwart eines großen Überschusses an DMA war festzustellen, daß die Au-Abscheidung hier erst bei $+10^0$ einsetzt. Da nun kein 2.3-Dichlor-3.4-dimethylhexadien-(2.4) entsteht, muß nach einem raschen Primärschritt, der dessen Bildung verhindert, vor der Reduktion des Goldes zu Au^0 eine relativ stabile Zwischenstufe durchlaufen werden.
Als mechanistischen Vorschlag, der diesen Forderungen gerecht wird, kann man folgenden Weg ansehen:



Die relativ hohe Stabilität des Ions



ist bekannt [32]. Bei der Herstellung von Hexamethyldewarbenzol aus DMA mit $AlCl_3$ als Katalysator [33] konnten Koster, Timmermans und Bekkum [34] die Verbindung



als stabiles Zwischenprodukt nachweisen. Während dort durch die Addition von weiterem Acetylen (z.B. Dimethylacetylen, Acetylencarbonsäureester) Dewarbenzole entstehen, tritt in unserem Falle wohl wegen der stark oxidierenden (chlorierenden) Wirkung des AuCl das Cyclobutenderivat als alleiniges Produkt auf. Hexamethyldewarbenzol entsteht auch nicht als Nebenprodukt.

4.1 Thermische Beständigkeit von Tolan · AuCl

Beim Vergleich der thermischen Stabilitäten unserer Acetylen-AuCl-Komplexe fällt die sehr hohe Beständigkeit des Komplexes Tolan · AuCl auf. Da im allgemeinen die Bindung eines olefinischen Liganden an ein Übergangsmetall durch sterische Effekte umso lockerer wird, je mehr Volumen die Substituenten an der Doppelbindung in Anspruch nehmen [35,36,37], kann für die verhältnismäßig hohe Zersetzungstemperatur von

Tolan · AuCl (75-78°) nur eine Resonanzbeteiligung der Phenylreste verantwortlich sein. Die Beobachtung, daß Phenylgruppen an Mehrfachbindungen π-Komplexe mit Metallen stabilisieren können, ist nicht außergewöhnlich. So findet man z.B., daß die Stabilität der Komplexe

$$PtC_2H_2 (P\emptyset_3)_2, \quad Pt(AlkC{\equiv}CAlk) (P\emptyset_3)_2 \text{ und } Pt(ArC{\equiv}CAr) (P\emptyset_3)_2$$

in der genannten Reihenfolge gegenüber Austausch des organischen Liganden wesentlich zunimmt. [38]

Damit ist aber nicht zu erklären, warum von Phenyl-methylacetylen kein stabiler Komplex mit AuCl erhalten werden konnte.

4.2 IR-Spektrum von Tolan · AuCl

Wegen der hohen Temperaturempfindlichkeit aller anderen Komplexe aus Gold(I)-chlorid und Acetylenen ist Tolan · AuCl die einzige Verbindung dieser Art, von der ein IR-Spektrum aufgenommen werden kann. Wie bei Olefinkomplexen erlaubt besonders die Lage der Absorption der Mehrfachbindung Rückschlüsse auf die Art und Festigkeit der Komplexbindung [3].

Im freien Tolan tritt wegen der Symmetrie der Verbindung keine Absorption auf, die der Valenzschwingung der Dreifachbindung zugeordnet werden kann. Im Ramanspektrum wird diese Absorption bei 2220 cm^{-1} gefunden.

Nach dem "Chatt-Dewar-Duncanson"-Modell für die Bindung von Olefinen an Übergangsmetalle werden antibindende Molekülorbitale des ungesättigten Liganden aus vollen d-Orbitalen des Metalls teilweise gefüllt. Wie im Falle der Olefine wird daher eine Lockerung der Dreifachbindung und damit eine Erniedrigung der IR-Frequenz der entsprechenden Bande erwartet [3].

Im Komplex Tolan · AuCl tritt eine Bande mittlerer Intensität bei 1990 cm^{-1} auf (s. Abb.3). Diese Bande wird in Übereinstimmung mit Literaturangaben [3] über andere Acetylenkomplexe der gelockerten -C≡C-Valenzschwingung zugeschrieben. Ihr Auftreten ist nur durch die Aufhebung der Symmetrie um die Dreifachbindung zu erklären, wie im folgenden Kapitel näher erläutert wird.

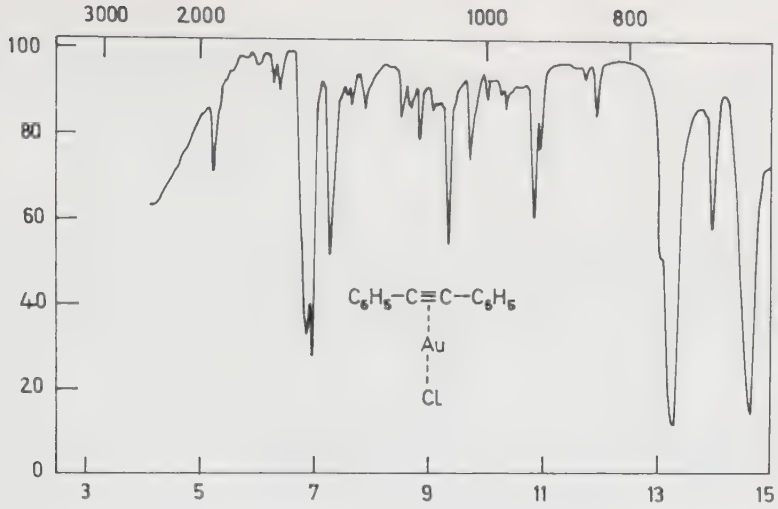
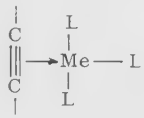


Abb. 3 IR-Spektrum von Tolan · AuCl (in Nujol)

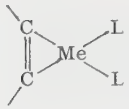
4.3 Bindungsverhältnisse und Struktur von Tolan · AuCl

Aus der Lage der IR-Bande bei 1990 cm^{-1} wird eine Formulierung der Komplexbindung in der bei Olefinen gewohnten Weise nahegelegt:



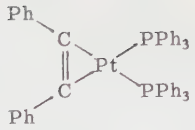
Ähnliche Erniedrigung der IR-Absorptionsfrequenz um ca. 200 cm^{-1} zeigen die Verbindungen $CpMn(CO)_2$ · Tolan (1900 cm^{-1}) oder $(P\emptyset_3)_2RhCl$ · Tolan (1919 cm^{-1}) (Cp = Cyclopentadien)[3].

Eine andere Klasse von Acetylenkomplexen zeigt eine noch wesentlich stärkere Erniedrigung der IR-Frequenz bis in den Bereich hinein, in dem Doppelbindungen absorbieren. Entsprechend wurden solche Verbindungen als x bzw. y formuliert [3,20], in denen



x

z.B.

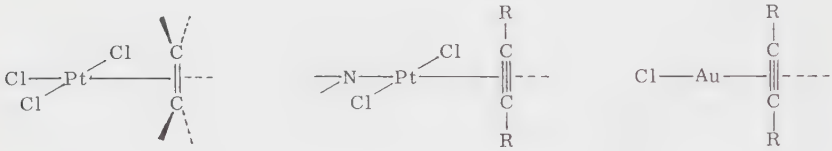


y

das Acetylen zwei Koordinationsstellen besetzt.

Unser Tolan · AuCl stellt offensichtlich einen Komplex vom Zeisesalztyp dar [39,40].

In diesen Verbindungen von Pt(II) ist eine Rotation des Äthylens (allg. Olefins) bzw. Acetylens um die Pt-En-Achse möglich und auch nachgewiesen (En = Olefin, Acetylen).



Im Komplex Tolan · AuCl ist selbstverständlich eine entsprechende Rotation ohne Bedeutung.

Die Reste R sind in all diesen Verbindungen um einen bestimmten Winkel aus der Längsachse der Acetylene vom Metall weggebogen. Sterische Gründe und zum Teil auch Hybridisierungs-Änderung der Acetylen-C-Atome nach sp^2 hin werden hierfür verantwortlich gemacht.

Für Tolan · AuCl, DMA · AuCl und Hexin · AuCl können die gleichen Effekte angenommen werden.

Daß das symmetrische Tolan nach Komplexierung an AuCl eine IR-Absorption zeigt, welche der Dreifachbindung zuzuordnen ist, muß sicher zum Teil auf diese Tatsache zurückzuführen sein.

5. Komplexe aus Gold(III)-chlorid und Acetylenen

Wie in der Einleitung schon bemerkt, haben Reinheimer [8] und Nowak [9] aus Olefinen mit Gold(III)-chlorid bei niedrigen Temperaturen Komplexe der allgemeinen Formel $Ol_n \cdot Au_2Cl_4$ herstellen können (n = 1-3). Ganz analog entstehen Verbindungen der allgemeinen Formel $In_n \cdot Au_2Cl_4$ (n = 1-2), wenn man Alkine mit Gold(III)-chlorid unter

ähnlichen Bedingungen umsetzt.

Als analysenreine Komplexe dieser Art wurden isoliert:

$(Dimethylacetylen)_2 \cdot Au_2Cl_4$	Zersetzung um -15^0
$Diphenylacetylen \cdot Au_2Cl_4$	" 66 -69^0

Sie entstehen, wenn man überschüssiges Alkin auf $AuCl_3$ bei -70 bis -30^0 einwirken läßt, als schwerlösliche, gelbe bis braune Kristalle. Auch bei ihnen handelt es sich um π-Komplexe; mit Pyridin oder Triphenylphosphin werden die Alkin-Liganden wieder in Freiheit gesetzt.

Viele Metallverbindungen lösen eine cyclisierende Di- oder Oligomerisation von Alkinen aus. Speziell für Gold(III)-chlorid und Acetylen wurde die Bildung eines Komplexes $(Cyclobutadien \cdot AuCl_2)^+$ für wahrscheinlich gehalten [42]. Das Ergebnis der Zersetzung mit Pyridin spricht dagegen, daß es sich bei unserer Verbindung $C_8H_{12} \cdot Au_2Cl_4$ um einen Komplex des Tetramethylcyclobutadiens handelt. Bei keinem der bisher bekannten Komplexe dieser Einheit konnte durch ihre Freisetzung das monomere Acetylen quantitativ wieder erzeugt werden, wie es bei uns geschieht. Vielmehr traten bei solchen Versuchen im allgemeinen Dimere bzw. Kondensationsprodukte des Cyclobutadiens auf [43].

Bei der thermischen Zersetzung ergeben sich die gleichen Produkte wie im Falle des DMA · AuCl (s. S. 9); hier konnten aber keine Bedingungen gefunden werden, bei denen die entstehenden Produkte in konstanten Mengenverhältnissen gebildet werden. Die in Tab. 3 angegebenen Werte sind daher Mittel aus 4 Zersetzungsversuchen (s. Abb. 4).

Das NMR-Spektrum von $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ weist nur ein Singulett auf, das im Methylbereich liegt. Es gestattet also zunächst keine Entscheidung, ob Tetramethylcyclobutadien oder Butin-(2) als Komplexligand vorliegt. Aber abgesehen davon, daß das Signal unserer Verbindung um mehr als 1 ppm bei tieferem Feld liegt als das Signal methylierter Cyclobutadien-Metallkomplexe [43], verschmilzt dieses Signal wie bei der Substanz DMA · AuCl und Hexin · AuCl mit zugefügtem freien Alkin zu einer neuen Resonanz. Damit ist das Vorliegen von Butin-(2) als Ligand gesichert.

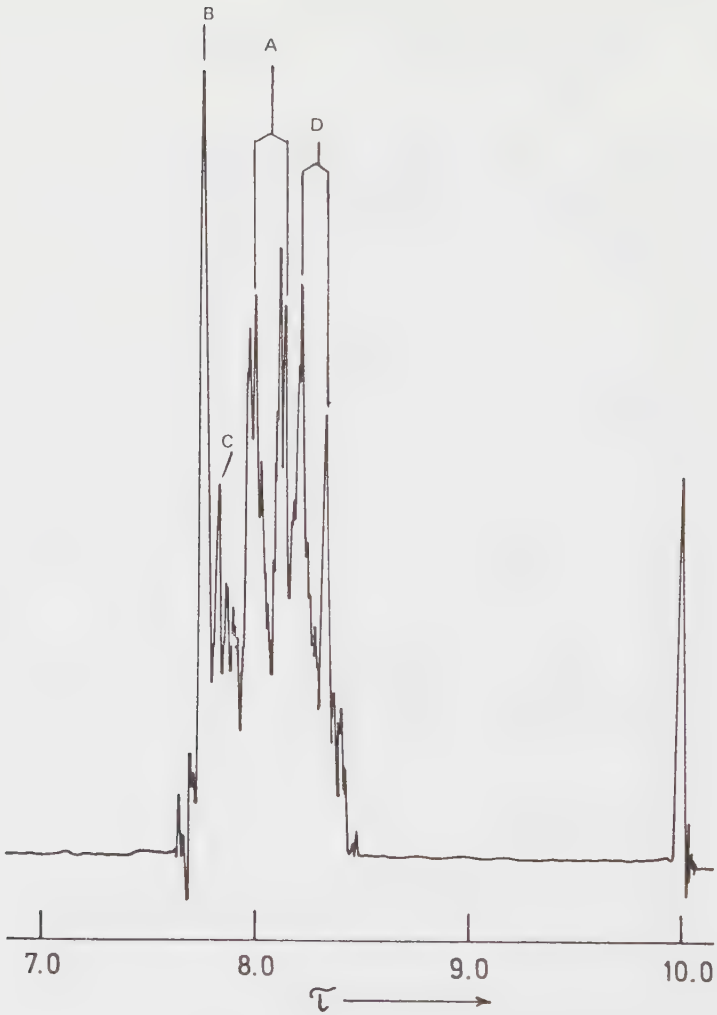


Abb. 4 NMR-Spektrum der Zersetzungsprodukte von $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$ (in $CDCl_3$, iTMS)

Tabelle 3 Reaktionsprodukte aus $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ beim langsamen Erwärmen von -30^0 auf $+20^0$ in Deuterochloroform

Produkt	Menge (%) +)	NMR(τ_{CH_3}) ++)	Lit.
A. 2.5-Dichlor-3.4-dimethyl-hexadien-(2.4) +++)	61	8.02 8.13 (Qu, J = 1.6 Hz)	26
B. trans-2.3-Dichlorbuten-(2)	24	7.80 (S)	27
D. trans-3.4-Dichlor-tetra-methyl-cyclobuten	9	8.24 (S) 8.35 (S)	28
C. cis-2.3-Dichlorbuten-(2)	6	7.85 (S)	27

+) bezogen auf die in den chlorhaltigen Produkten enthaltenen C_4-Einheiten

++) Signale, die nach den in der Spalte "Lit." genannten Angaben zur Identifizierung verwendet wurden

+++) es handelt sich um die gleiche Substanz, die Criegee und Mitarb. [26] beschrieben haben; bezüglich ihrer Konfiguration s. S. 12.

5.1 Stabilitätskonstante des $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$

Auch hier wurde nach dem schon genannten Verfahren von Nakamo und Higuchi [23] die Stabilitätskonstante K_C und die wahre Lage des Ligandensignals bestimmt (s. Abb. 5, S. 20).

Tabelle 4 NMR-Signal und Stabilitätskonstante K_C von Butin-(2) und seinem Au_2Cl_4-Komplex (in $CDCl_3$/Nitrobenzol bei -40^0)

Butin-(2)	$(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$		K_C L/Mol
τ_{CH_3}	$\tau_{beob.}$	$\tau_{ber.}$	
8.32	7.32	6.97	369

Die gemessene Stabilitätskonstante von 369 beschreibt hier die Größe:

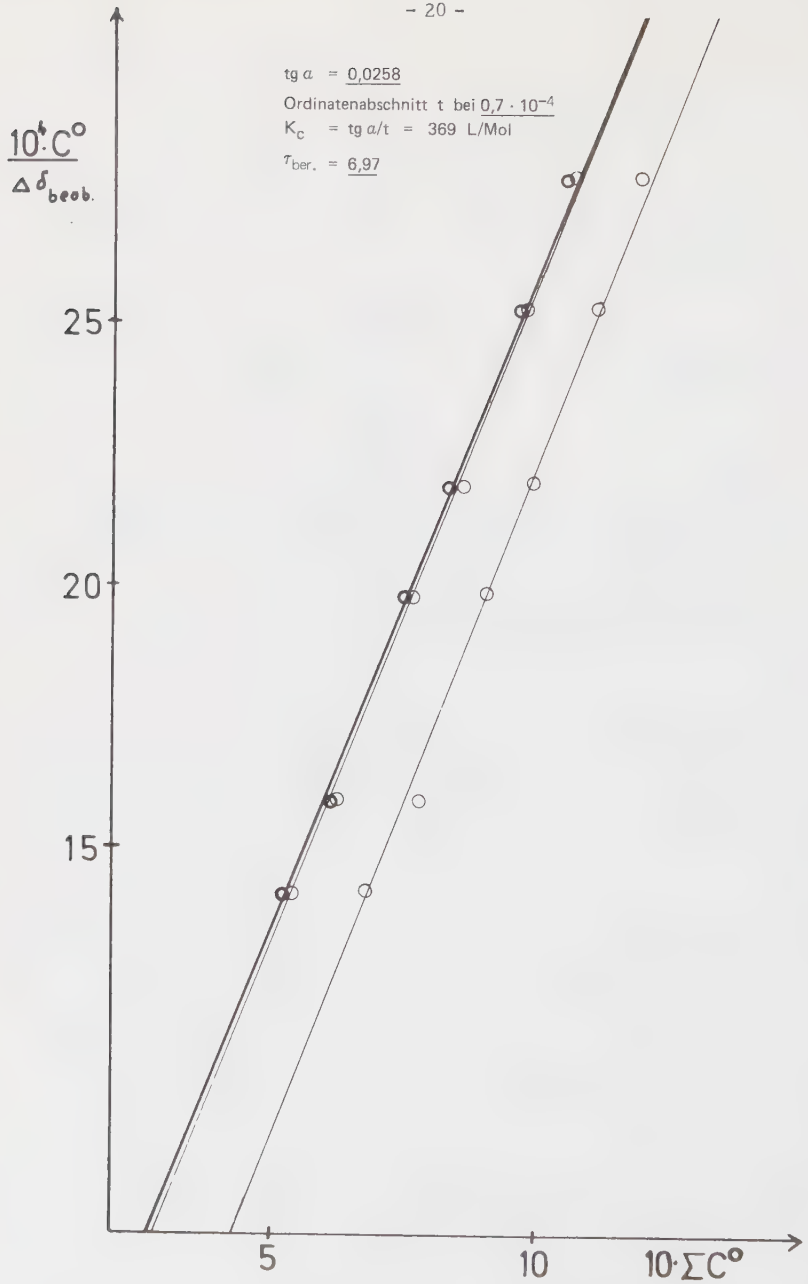


Abb. 5 Komplexbildungskonstante und wahre chemische Verschiebung von $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$

$$K_1 = \frac{[(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4]}{[DMA] \cdot [(DMA) \cdot Au_2Cl_4]} \quad L/Mol$$

$$K_2 = \frac{[(DMA) \cdot Au_2Cl_4]}{[DMA] \cdot [Au_2Cl_4]} \quad L/Mol$$

$$K_C = \frac{[(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4]}{[DMA]^2 \cdot [Au_2Cl_4]} = K_1 \cdot K_2; \quad L/Mol$$

6. Mössbauerspektren

Liganden, die einen hohen Kovalenzanteil in ihrer Bindung zum zentralen Metall erwarten lassen - man kann dies sicher besonders für das Cl in DMA···Au-Cl annehmen - erlauben nicht die völlige Ladungstrennung, etwa unter Bildung eines Ionenpaares der Art $(DMA \cdots Au)^+ + Cl^-$; eine Koordinationsstelle ist fest durch diesen Liganden belegt. Entsprechend kann etwa $AgNO_3$ [44,45] oder $AgBrO_3$ [46] in wäßriger Lösung nur 1 Molekel Olefin an sich binden. Der Kovalenzanteil ist hier durch Wechselwirkung von O mit Ag gegeben [47,48].

In unserem Falle des AuCl kann auch dieses nur 1 Molekel Acetylen koordinieren. Ersetzt man nun den kovalent gebundenen Cl-Liganden durch großvolumige, stabile Anionen wie ClO_4^- [49], $SbCl_6^-$, BF_4^- [48] oder auch $AuCl_4^-$, so kann das jetzt gebildete Kation Ag^+ oder Au^+ weitere ungesättigte Liganden binden und so wieder seine bevorzugte Koordinationszahl erreichen. Ag^+ und Au^+ können dann bis zu drei Olefine aufnehmen [5-9,47].

In der Verbindung $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ sind unter der Annahme der Struktur $(DMA \cdots Au \cdots DMA)^+ AuCl_4^-$ zwei Acetylenmoleküle an Au^+ gebunden.

Die Ergebnisse der Mössbauer-Spektren bestätigen diese Annahme für $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ eindeutig. (Die ^{197}Au-Mössbauer-Spektren von 3 untersuchten Olefin-Au_2Cl_4-Komplexen konnten bislang nicht ausgewertet werden, weil die Signale nicht genügend aufgelöst werden [50].)

Kaindl, Bartunik, Potzel und Mössbauer [51] haben eine lineare Beziehung zwischen Kernquadrupol-Aufspaltung (QS) und Isomerieverschiebung (IS) für Verbindungen des Au(I) und des Au(III) gefunden (s. Abb. 6, entnommen aus [51]).

Die Werte IS und QS von Au(III) in $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ (s. Tab. 5) ergeben einen Punkt auf der Geraden, der das Vorliegen von $AuCl_4^-$ beweist. Verbindungen wie NH_4AuCl_4, $NaAuCl_4 \cdot 2\ H_2O$ und $(C_4H_9)_4NAuCl_4$ ergeben nahezu die gleichen Kombinationen von IS und QS.

IS und QS des Au (I) sind durch die Anwesenheit des Ions $(DMA \cdots Au \cdots DMA)^+$ in $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ zu erklären.

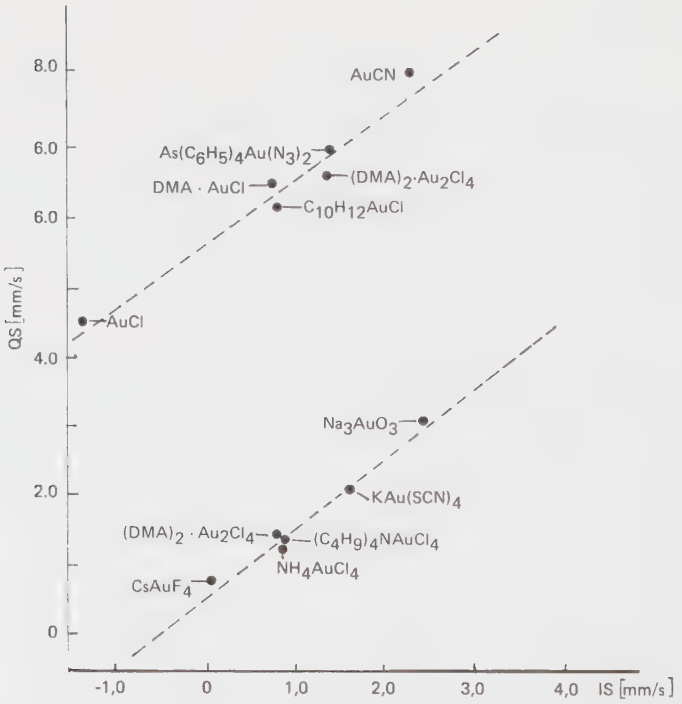


Abb. 6, entnommen aus [51] und ergänzt durch die Werte für $DMA \cdot AuCl$ und $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$

Tabelle 5 ^{197}Au-Mössbauer-Spektren von $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ und von DMA · AuCl (T = 4°K)

Verbindung		IS mm · sec^{-1}	QS mm · sec^{-1}
$(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$	Au^+	1.46 ∓ 0.03	6.74 ∓ 0.06
	$AuCl_4^-$	0.97 ∓ 0.02	1.37 ∓ 0.04
DMA · AuCl		0.79 ∓ 0.02	6.38 ∓ 0.04

In $(DMA)_2 \cdot Au_2Cl_4$ zeigt das Au(I) eine Isomerieverschiebung von +1.46 ∓ 0.03 mm · sec^{-1}. Sie ist damit nur noch um 0.67 mm · sec^{-1} höher als in DMA · AuCl.
Die Isomerieverschiebung δ ist ein Maß für die Elektronendichte am Kernort [52].

$$\delta = \text{const.} \cdot \left\{ \left|\psi(0)\right|^2_A - \left|\psi(0)\right|^2_S \right\} \cdot (R_a^2 - R_g^2)$$

$\left|\psi(0)\right|^2_S$ = Elektronendichte am Kernort des "Sendeatoms" (Au/Pt)
R_a = Kernradius im angeregten Zustand
R_g = Kernradius im Grundzustand

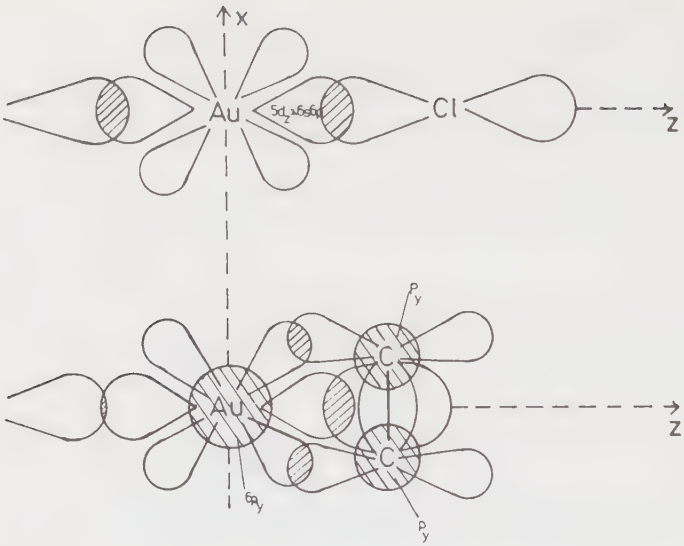
Im Falle des Au ist $(R_a^2 - R_g^2)$ positiv. Für eine konstante Elektronendichte am Kernort des Sendeatoms gilt daher, daß bei zunehmender Elektronendichte am Kernort des untersuchten Atoms auch die Isomerieverschiebung zunimmt.

In unserem Falle des stufenweisen Ersatzes von Cl-Atomen des polymeren AuCl durch Dimethylacetylen tritt die stärkste Veränderung in der Elektronenstruktur des Au (gemessen durch die "Elektronendichte am Kernort") offensichtlich beim Ersatz des ersten Cl-Liganden auf.

Tabelle 6 Zunahme der Isomerieverschiebung IS (mm · sec^{-1}) bei Ersatz von Cl durch DMA

IS in	AuCl		DMA · AuCl		$(DMA\cdots Au\cdots DMA)^+$
	-1.37		+0.79		+1.46
Differenz		2.18		0.67	

Eine Erklärung für die große Zunahme der Isomerieverschiebung im ersten Schritt kann darin zu suchen sein, daß das koordinierte DMA die vorher weitgehend kovalente AuCl-Bindung mehr in Richtung auf eine ionische Beziehung verschiebt.



Ein besetztes 3p-Orbital des Cl^- tritt in Wechselwirkung mit einem leeren Hybridorbital $5d_{z^2}6s6p$ des Au^{22} und erhöht so direkt die Elektronendichte am Au-Kern durch die Erhöhung der s-Elektronendichte über dieses Hybrid. Eine Rückbindung von Au zu Cl ist nicht möglich. Die leeren d-Orbitale, die das Cl^- besitzt, liegen energetisch zu hoch, um Elektronen aus den besetzten d-Orbitalen des Au^+ aufzunehmen.
Eine Wechselwirkung des bindenden π-MO des Acetylens, das senkrecht auf der xz-Ebene steht, mit dem leeren Orbital $6p_y$ des Au scheint aus räumlichen und energetischen Gründen nicht sehr attraktiv.

Bei Ersatz des Cl^- durch ein Olefin oder Acetylen kommt die gute Donorwirkung des neuen Liganden zur Geltung und erhöht durch Wechselwirkung der bindenden Orbitale der Mehrfachbindung mit dem gleichen Hybrid $5d_{z^2}6s6p$ die Elektronendichte am Au-Kern erheblich.
Gleichzeitig damit sinkt der kovalente Charakter der Au-Halogen-Bindung, der sich aus der Wechselwirkung des besetzten Cl-p-Orbitals mit dem unbesetzten Au-Hybrid ergibt. Das stark elektronegative Halogen muß jetzt nicht mehr eines seiner Elektronen "opfern", die Bindung Au···Hal wird stark polarisiert zu $L \longrightarrow Au^{\delta+}\cdots Cl^{\delta-}$.

Eine zusätzliche Erhöhung der Elektronendichte am Kernort des Au(I) ergibt sich daraus, daß besetzte d-Orbitale des Au (z.B. d_{xz}) mit den antibindenden Orbitalen der Mehrfach-

bindung (π^*_{xz}) in Wechselwirkung treten. Dadurch sinkt die abschirmende Wirkung, welche diese Orbitale auf äußere s-Elektronen besitzen. Wieder resultiert eine Erhöhung der Elektronendichte am Kernort und damit die Zunahme der Isomerieverschiebung [52].

Beim nächsten Schritt, der Bildung von DMA···Au^+···DMA aus DMA···Au···Cl, wird das Cl schließlich völlig abgetrennt. Das neu hinzukommende DMA erhöht die Elektronendichte nur noch so weit, daß sich die gemessene Isomerieverschiebung von +1.46 ($mm \cdot sec^{-1}$) ergibt. Der "Elektronenbedarf" des Au(I) war schon durch die Koordination der ersten Acetylenmolekel weitgehend gedeckt worden.

Einen Hinweis auf die Formulierung $In \longrightarrow \overset{\delta+}{Au}\cdots\overset{\delta-}{Cl}$ findet man in der leicht erfolgenden Umsetzung von Tolan · AuCl mit $AuCl_3$, bei der sich $(Tolan \cdot Au)^+ (AuCl_4)^-$ bildet. AuCl selbst reagiert unter den gewählten Bedingungen nicht mit $AuCl_3$.
Offensichtlich kann die Lewis-Säure $AuCl_3$ erst das durch die Komplexierung mit Tolan gelockerte Cl in Tolan · AuCl ganz an sich ziehen und dabei das stabile Tetrachloroaureat-Ion bilden.

Anders reagieren Hexin · AuCl und DMA · AuCl mit $AuCl_3$. Sehr viel rascher wird hier die Dreifachbindung angegriffen, wobei AuCl als schwerlöslicher Niederschlag und chlorierte Produkte des Acetylens entstehen. Im Falle des DMA · AuCl entstand trans-2.3-Dichlorbuten-(2) in quantitativer Ausbeute.

Die Aufnahme der Mössbauerspektren hat für die Komplexe $In_n \cdot Au_2Cl_4$ Klarheit über deren Struktur bringen können. Sicher sind die früher hergestellten Olefin-Komplexe $Ol_n \cdot Au_2Cl_4$ [5-9] ganz analog aufgebaut.

7. π-Komplexe des Au(III)

π-Komplexe des Au(III) mit Olefinen konnten bisher nicht isoliert werden, da die Oxidation der Doppelbindung zu rasch eintritt. Es ist aber anzunehmen, daß der erste Schritt bei der Herstellung der Komplexe $Ol_n \cdot Au_2Cl_4$ die Bildung eines solchen π-Olefin-Au(III)-Komplexes ist. Diese wird schnell von der Chlorierung der durch die Komplexierung gelockerten Doppelbindung gefolgt. Als Produkte entstehen dann zunächst $Ol_n \cdot Au_2Cl_4$ und die entsprechenden Olefindichloride.

Die Reaktion von Dimethylacetylen oder Tolan führt ebenfalls zu Verbindungen der allgemeinen Formel $In_n \cdot Au_2Cl_4$ (n = 1 oder 2). Als Chlorierungsprodukte des organischen Liganden werden jetzt aber nur Tetramethyl- bzw. Tetraphenyl-dichlor-cyclobuten gefunden.

Es erhob sich die Frage, ob nun im Falle der Acetylene die geforderten π-Au(III)-Komplexe isoliert werden können und natürlich auch die Frage nach dem Mechanismus, der zum Ringschluß führt.

Nach Criegee und Moschel [28] wird das 3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten durch Einleiten von Chlor in Dimethylacetylen unter Katalyse von Bortrifluorid-ätherat bei niedriger Temperatur hergestellt. Für diese Reaktion wurde bisher kein gesicherter Mechanismus angegeben. Sie könnte über ähnliche Zwischenstufen führen, wie sie auch bei der Chlorierung von DMA mit $AuCl_3$ auftreten.
Ebenso könnten Ähnlichkeiten in der Bildung von Hexamethyl-dewarbenzol aus DMA mit $AlCl_3$ als Katalysator [33,34] erwartet werden. Sie führt über die Zwischenstufe

In unserem Falle führt die Reaktion von DMA mit $AuCl_3$ in äquimolaren Mengen tatsächlich zunächst zu den vermuteten π-Komplexen des Acetylens mit Au(III).

So ergibt DMA mit $AuCl_3$ im Molverhältnis 1 : 2 in Methylenchlorid bei Temperaturen von -30 bis -70^0 innerhalb weniger Minuten eine klare, rote Lösung. Mit Pentan kann daraus eine ziegelrote Substanz der Formel DMA · Au_2Cl_6 ausgefällt werden. Das NMR-Spektrum dieser roten Lösung - es zeigt nur 1 Singulett beider Methylgruppen bei 7.56 τ - beweist, daß das Acetylen symmetrisch an eines der beiden Au-Atome des $AuCl_3$ in der Einheit Au_2Cl_6 gebunden sein muß. Der Beweis für das Vorliegen eines π-Komplexes wird darin gesehen, daß mit Pyridin das Alkin quantitativ wieder in Freiheit gesetzt werden kann. Daß nur Au(III) und kein Au(I) vorhanden ist, ergibt sich daraus, daß bei der Umsetzung mit Pyridin - ebenfalls in quantitativer Ausbeute - Pyr · $AuCl_3$ [53,54] erhalten werden konnte.

Ganz ähnliche Erscheinungen werden beobachtet, wenn man DMA mit $AuCl_3$ im Molverhältnis 1 : 1 unter gleichen Bedingungen umsetzt. Wieder kann mit Pentan eine ziegelrote, feinkristalline Substanz aus der zuerst entstandenen roten Lösung erhalten werden. Die Zusammensetzung lautet jetzt DMA · $AuCl_3$ bzw. DMA_2 · Au_2Cl_6. Mit Pyridin kann daraus DMA zurückgewonnen werden; das Gold wird dabei zu Pyr · $AuCl_3$ komplexiert. Das NMR-Spektrum (in CH_2Cl_2, -40^0) zeigt ein Singulett bei 7.36 τ.

8. Gold-(III)-Vinylverbindungen

Die Lösungen der Au(III)-π-Komplexe sind nicht stabil. Auch bei -78^0 fällt aus ihnen innerhalb weniger Minuten ein orangegelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Die Bruttozusammensetzung dieser spontan entstandenen Niederschläge ist die gleiche wie die der Fällungen mit Pentan: Lösungen, die DMA und $AuCl_3$ im Verhältnis 1 : 2 enthalten, ergeben einen unlöslichen Niederschlag von $DMAAu_2Cl_6$; Lösungen, die DMA und $AuCl_3$ im Verhältnis 1 : 1 enthalten, ergeben einen unlöslichen Niederschlag von $DMA_2Au_2Cl_6$.

Wegen der Schwerlöslichkeit der isolierten Verbindungen kann von ihnen kein NMR-Spektrum erhalten werden. Daß es sich aber nicht mehr um π-Komplexe handelt, ersieht man eindeutig aus der Reaktion der Verbindungen mit Pyridin, welche vorher quantitativ DMA und $Pyr \cdot AuCl_3$ lieferte.

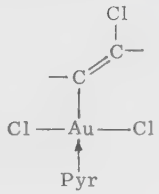
8.1 Reaktion der Verbindungen mit Pyridin

Auch hier wird zwar $Pyr \cdot AuCl_3$ gebildet; die Ausbeute, bezogen auf eingesetztes $AuCl_3$, beträgt aber nur noch 50%. Im Falle des unlöslichen $DMA \cdot Au_2Cl_6$ wird überhaupt kein DMA mehr freigesetzt; im Falle des unlöslichen $DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ wird genau die Hälfte des eingesetzten DMA mit Pyridin zurückerhalten.

Das DMA und die andere Hälfte des eingesetzten $AuCl_3$ finden sich in einer zitronengelben, leicht löslichen und auch bei Zimmertemperatur einige Zeit haltbaren Verbindung der Formel $DMA \cdot Pyr \cdot AuCl_3$.

8.2 Struktur von $DMA \cdot Pyr \cdot AuCl_3$

Die folgenden Ergebnisse führen zur Annahme einer Au-C-σ-Bindung in dieser neuen Substanz:



a) NMR-Spektrum

$DMA \cdot Pyr \cdot AuCl_3$ ist sehr gut löslich in CCl_4, $CHCl_3$ oder Benzol. Das NMR-Spektrum zeigt zwei Quartetts bei 7.67 τ und 7.92 τ. Die Kopplungskonstante beträgt 1.6 Hz und liegt damit im Bereich der Homoallyl-Kopplung, wie sie für die angegebene Struktur erwartet wird [55].

Die Resonanzen der Pyridinprotonen sind durch die Koordination an das Au als Ganzes nach tieferem Feld verschoben (0.35 ppm).

Wird statt Pyridin Triphenylphosphin oder Benzonitril verwendet, so zeigen die erhaltenen Lösungen genau die gleichen Quartetts der Methylprotonen: die Umgebung der CH_3-Gruppen ist durch die Natur des anderen Liganden am Au (Pyr, $P\emptyset_3$ oder Benzonitril) nicht beeinflußt.

b) IR-Spektrum

Eine scharfe Bande bei 1620 cm^{-1} (in Nujol) kann der Doppelbindung zugeordnet werden (s. Abb. 7)

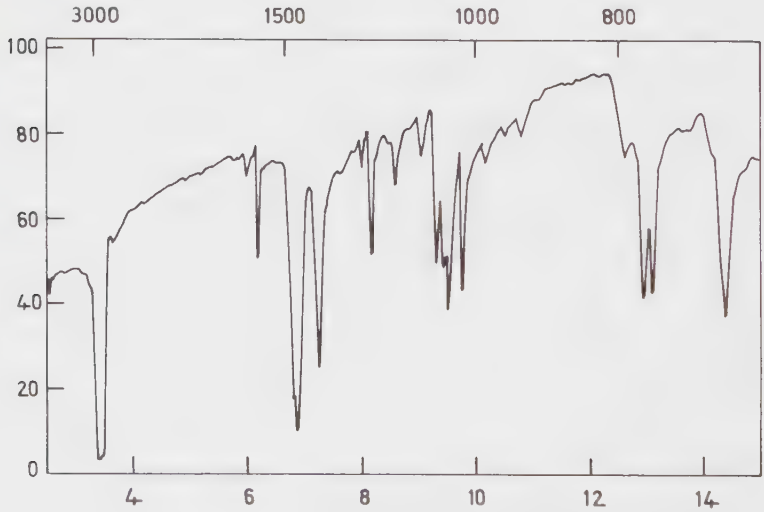


Abb. 7 IR-Spektrum von DMA · Pyr · $AuCl_3$, aufgenommen in Nujol

c) Zersetzung

Erhitzen der Verbindung unter Luftabschluß auf 150 bis 170° ergibt als einziges Chlorierungsprodukt des DMA das trans-2.3-Dichlorbuten-(2).

d) Molekulargewicht

Das in Benzol bestimmte Molekulargewicht der Verbindung liegt bei 396. Die monomere

Struktur würde ein Molgewicht von 430 ergeben. Das Vorliegen von Dimeren ist also ausgeschlossen.

e) ESCA-Spektrum

Das ESCA-Spektrum ("Electron-Spectrum for Chemical Analysis") beweist eindeutig das Vorliegen von Au(III).
Diese Aussage kann nach Vergleich der bei entsprechenden Bedingungen aufgenommenen Absorptionskurven von Gold(I)- und Gold(III)-Verbindungen gemacht werden.
Damit müssen die Gleichungen für die Reaktionen der beiden isomeren Verbindungen $DMA \cdot Au_2Cl_6$ mit Pyridin lauten:

$$DMA \cdot Au_2Cl_{6(lösl.)} + 2\ Pyr \longrightarrow 2\ Pyr \cdot AuCl_3 + DMA \qquad (I)$$

$$DMA \cdot Au_2Cl_{6(unlösl.)} + 2\ Pyr \longrightarrow Pyr \cdot AuCl_3 + Pyr \cdot Cl_2Au\text{-}C(CH_3)=C(CH_3)\text{-}Cl \qquad (II)$$

Die Gleichungen für die beiden Isomeren $DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ müssen entsprechend lauten:

$$DMA_2 \cdot Au_2Cl_{6(lösl.)} + 2\ Pyr \longrightarrow 2\ Pyr \cdot AuCl_3 + 2\ DMA \qquad (III)$$

$$DMA_2 \cdot Au_2Cl_{6(unlösl.)} + 2\ Pyr \longrightarrow Pyr \cdot AuCl_3 + Pyr \cdot Cl_2Au\text{-}C(CH_3)=C(CH_3)\text{-}Cl + DMA \qquad (IV)$$

Demnach ist $DMA \cdot Au_2Cl_{6(unlösl.)} = DMACl \cdot AuCl_2 \cdot AuCl_3$ bzw.

$$DMA_2 \cdot Au_2Cl_{6(unlösl.)} = DMACl \cdot AuCl_2 \cdot AuCl_3 \cdot DMA$$

Das Vorliegen von DMA und $DMA \cdot Pyr \cdot AuCl_3$ im Verhältnis 1 : 1 nach Gleichung (IV) wird durch das NMR-Spektrum der Mutterlauge dieser Reaktion bewiesen (s. Abb. 8).

Wie die Reaktionen der löslichen Verbindungen $DMA \cdot Au_2Cl_6$ und $DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ mit Pyridin zeigen, wird mit Pyridin dann DMA freigesetzt, wenn es π-gebunden an Au(III) vorliegt, genau wie im Falle des $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$, wo DMA π-gebunden an Au(I) vorliegt. Eine durch Pyridin induzierte Umlagerung eines π-Komplexes findet nicht statt.

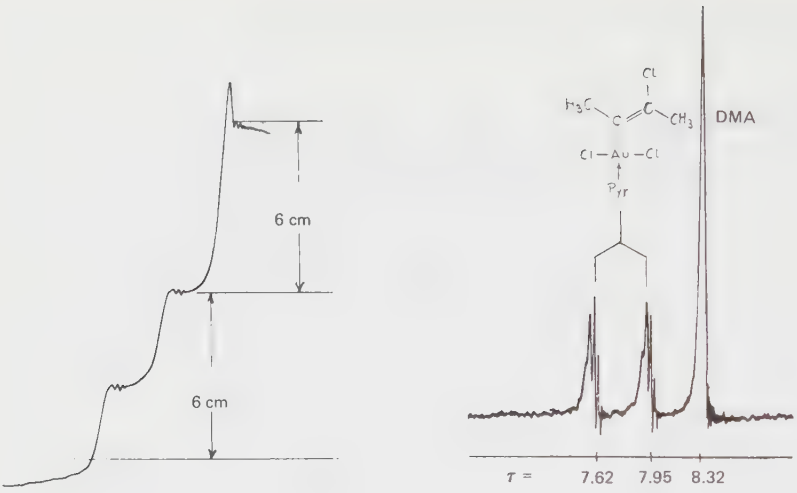
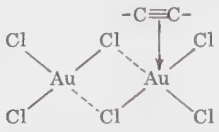


Abb. 8 NMR-Spektrum der Mutterlauge der Reaktion
$DMA_2 \cdot Au_2Cl_{6(unlösl.)}$ + 2 Pyr (in CH_2Cl_2 i. TMS)

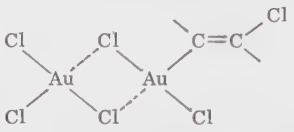
Wenn also bei der Umsetzung einer Substanz, die DMA und Au(III) enthält, mit Pyridin eine Verbindung entsteht, welche eine Au(III)-C-σ-Bindung besitzt, so muß diese Bindung schon im Ausgangsprodukt enthalten sein.

8.3 Struktur von $DMA \cdot Au_2Cl_{6(unlösl.)}$ und $DMA_2 \cdot Au_2Cl_{6(unlösl.)}$

Nach dem im letzten Abschnitt Gesagten muß den isolierten Komplexen der Zusammensetzung $DMA \cdot Au_2Cl_6$ folgende Struktur zugesprochen werden:



π-$DMA \cdot Au_2Cl_6$, löslich



σ-$DMA \cdot Au_2Cl_6$, unlöslich

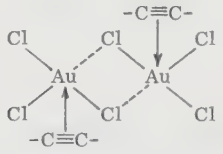
Diese Verbindungen sollen im folgenden als π-$DMA \cdot Au_2Cl_6$ bzw. σ-$DMA \cdot Au_2Cl_6$ bezeichnet werden.

Die Strukturen machen die Gleichungen (I) und (II) (s. S. 29) verständlich.

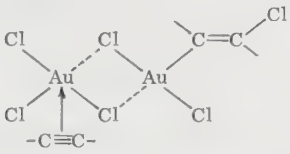
π-DMA · Au_2Cl_6 ergibt mit Pyridin nur DMA und Pyr · $AuCl_3$.

σ-DMA · Au_2Cl_6 läßt $DMAClAuCl_2$ · Pyr und Pyr · $AuCl_3$ entstehen.

Die Verbindungen der Zusammensetzung $DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ besitzen entsprechend die Strukturen:



π-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$, löslich



σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$, unlöslich

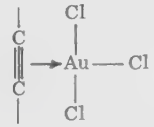
Diese Verbindungen sollen im folgenden als π-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ bzw. σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ bezeichnet werden.

Ihre Struktur macht jetzt die Gleichungen (III) und (IV) (s. S. 29) verständlich.

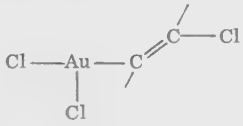
π-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ setzt mit Pyridin das π-gebundene DMA quantitativ wieder in Freiheit. Daneben entsteht Pyr · $AuCl_3$.

σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ setzt mit Pyridin ebenfalls das π-gebundene DMA in Freiheit. Hier liegt aber nur mehr die Hälfte des eingesetzten DMA π-gebunden vor. Die andere Hälfte ist mit Gold eine Au(III)-C-σ-Bindung eingegangen. Mit Pyridin entsteht daraus $DMACl \cdot AuCl_2$ · Pyr. Das Pyr · $AuCl_3$ wird aus dem Goldatom gebildet, welches bisher keine Au-C-σ-Bindung eingegangen ist.

Die Formulierung von σ- und π-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ als Monomere der Art



"π-DMA · $AuCl_3$"



"σ-DMA · $AuCl_3$"

halten wir für unwahrscheinlich.

"σ-DMA · $AuCl_3$" könnte ja mit Pyridin weder DMA in Freiheit setzen, noch Pyr · $AuCl_3$ ergeben, wenn man die π-σ-Umlagerung im Falle des Goldes bei tiefer Temperatur als praktisch irreversibel ansieht. Dies erscheint gerechtfertigt durch die Tatsache,

daß aus σ-DMA · Au_2Cl_6 mit Pyridin überhaupt kein DMA in Freiheit gesetzt werden kann.

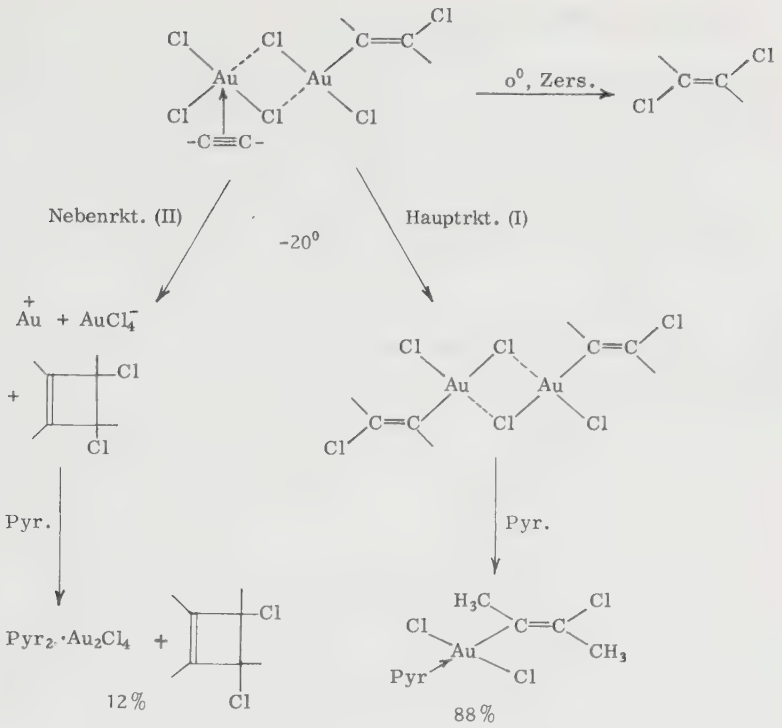
Über die Lage der beiden DMA-Moleküle in π-DMA_2 · Au_2Cl_6 und σ-DMA_2 · Au_2Cl_6 relativ zu den Au-Atomen in der Einheit Au_2Cl_6 kann keine sichere Aussage gemacht werden. Wahrscheinlich ist wohl eine symmetrische Koordination in der Art, wie sie in den vorausgegangenen Abbildungen (s. S. 31) gezeigt ist.

9.1 Reaktionen von σ-DMA_2 · Au_2Cl_6

Als Hinweis darauf, daß in σ-DMA_2 · Au_2Cl_6 die beiden DMA-Moleküle mit je einem Au-Atom in Wechselwirkung getreten sind, mag die Tatsache gelten, daß nach mehrstündigem Rühren bei -20^0 auch das zweite, bisher π-gebundene DMA nun σ-gebunden vorliegt. Denn auf Zusatz von Pyridin kann jetzt kein DMA mehr freigesetzt werden. Als Hauptprodukt entsteht dann in 88% Ausbeute DMACl · $AuCl_2$ · Pyr (Rkt. I). Als Nebenprodukt wird in 12% Ausbeute (Rkt. II) Pyr_2 · Au_2Cl_4 in Form eines schwerlöslichen Niederschlages gefunden. Erst hier ist zu einem kleinen Teil Reduktion von Au(III) zu Au(I) eingetreten. Ein genau dieser Menge des von Au(III) zu Au(I) reduzierten Goldes entsprechender Teil des gebundenen DMA wird als 3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethylcyclobuten gefunden.

Bei 0^0 tritt sehr rasch Zersetzung von σ-DMA_2 · Au_2Cl_6 unter teilweiser Goldabscheidung auf. Als einziges Chlorierungsprodukt des DMA wird dabei trans-2.3-Dichlorbuten-(2) erhalten.

Die genannten Verhältnisse werden durch das folgende Schema veranschaulicht:



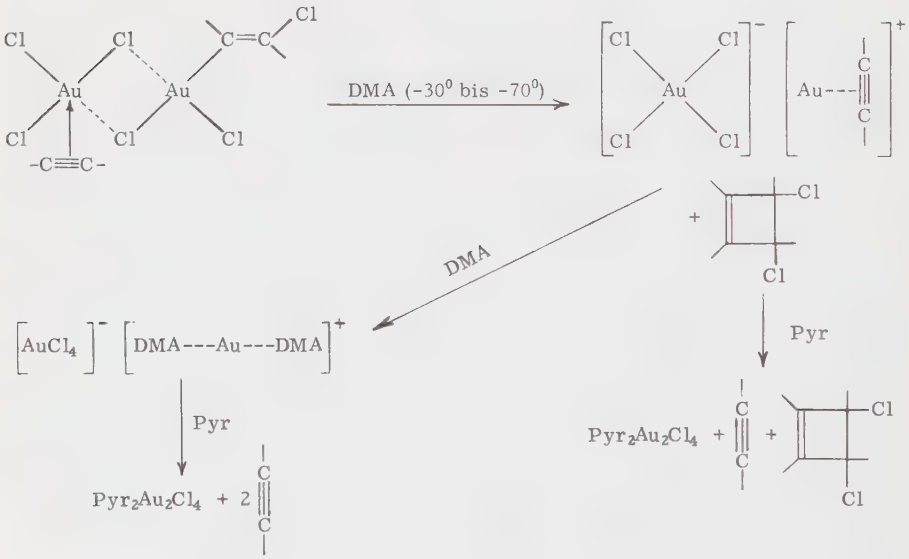
Keine der Reaktionen I und II läuft bei -40^0 ab. Während bei Umsetzung von σ-DMA · Au_2Cl_6 mit DMA im Molverhältnis 1 : 1 (bei -60^0) nur die Anlagerung des neu hinzukommenden Alkins an das zweite, bisher unberührte Au-Atom erfolgt, wobei wieder die Verbindung σ-DMA_2 · Au_2Cl_6 entsteht, läuft bei weiterer Zugabe von DMA schnell (auch bei -70^0) eine Reaktion ab, die dem Weg der Reaktion II (s. o.) entspricht; Reaktion I findet nicht statt.

Das bedeutet, daß das in σ-DMA_2 · Au_2Cl_6 schon π-gebunden vorliegende DMA nicht befähigt ist, das Cyclobutenderivat zu bilden; dazu ist freies DMA notwendig.

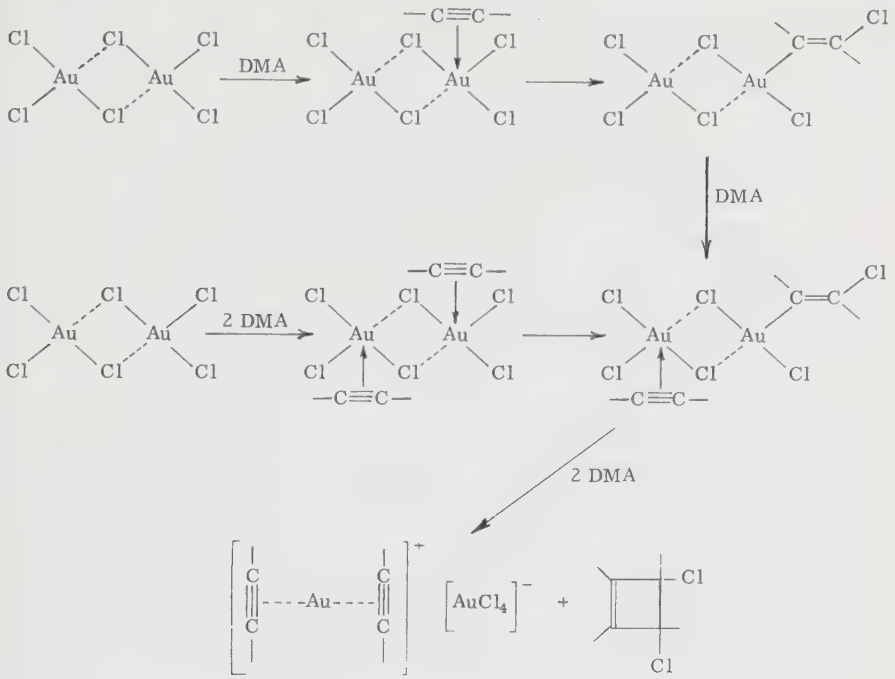
9.2 Reaktion von σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ mit DMA

Bei der Reaktion von DMA mit σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ im Molverhältnis 1 : 1 tritt rasch Reduktion der Hälfte des vorhandenen Au(III) zu Au(I) ein: mit Pyridin bildet sich aus dem entstandenen zitronengelben Niederschlag $Pyr_2 \cdot Au_2Cl_4$. Das Filtrat dieses gelben Niederschlages enthält nur Dichlor-tetramethyl-cyclobuten, kein DMA. Der Niederschlag selbst enthält DMA neben einer nur kleinen Menge des Cyclobutens komplex gebunden.

Einheitlich verläuft die Umsetzung von σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ mit DMA im Überschuß. Es entstehen der schon bekannte Komplex $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$ und das Dichlorcyclobuten in quantitativer Ausbeute.

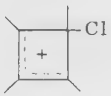


10. Zusammenfassend kann man den Reaktionsweg bei der Umsetzung von DMA im Überschuß mit $AuCl_3$ in der folgenden Weise formulieren:

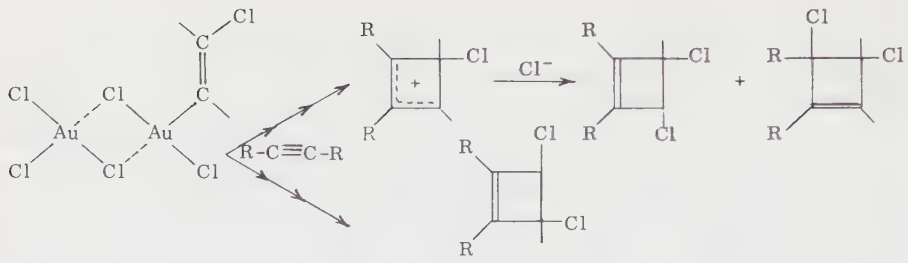


11. Zum Mechanismus der Cyclobuten-Bildung

Über den Mechanismus des entscheidenden Schrittes bei der Bildung des Cyclobutenringes können bisher keine sicheren Aussagen gemacht werden. Unser Versuch, das stabile Carbonium-Ion [32] als eine der Zwischenstufen nachzuweisen, war erfolglos.

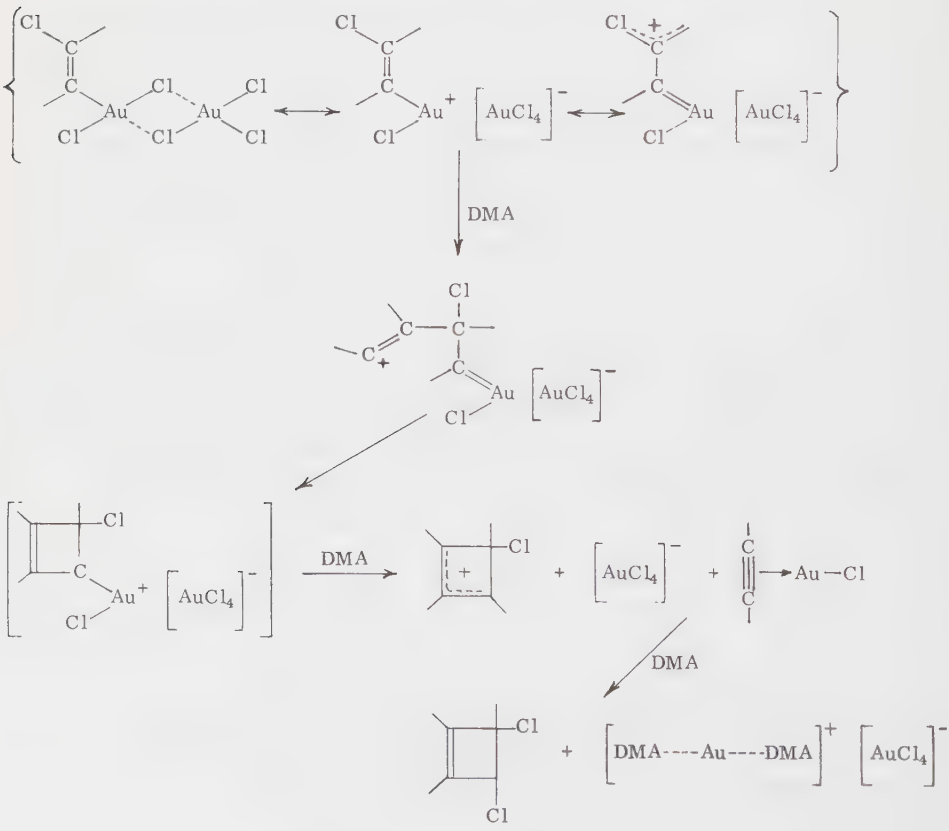


Dazu war versucht worden, σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ mit Tolan zur Reaktion zu bringen, um dann aus den gebildeten Cyclobutenderivaten Rückschlüsse auf die Zwischenprodukte ziehen zu können:



Das NMR-Spektrum des Filtrats der Reaktion, das über Art und Zahl der entstandenen Cyclobutene hätte Aufschluß geben sollen, zeigte eine größere Zahl breiter, unaufgelöster Peaks, die nicht gedeutet werden konnten.

Als gangbaren Weg kann man folgenden ionischen Mechanismus vorschlagen:



12. Hexin-(3) und $AuCl_3$

Die Umsetzung von überschüssigem Hexin-(3) mit $AuCl_3$, die in Analogie zur Reaktion von DMA mit $AuCl_3$ eine Verbindung der Zusammensetzung $Hexin_n \cdot Au_2Cl_4$ hätte ergeben sollen, führte zu keinem isolierbaren Komplex. Vielmehr entstehen dabei schnell orangerote Lösungen. Beim Versuch, mit Pentan eine Festsubstanz auszufällen, entstanden rote Öle. Das NMR-Spektrum des Öls (in CH_2Cl_2, -70^0) zeigt ein Quartett und ein Triplett der beiden Äthylgruppen, die beide nach tieferem Feld gegenüber freiem Hexin verschoben sind.

Tabelle 7 NMR-Signale von Hexin-(3) und "Hexin + $AuCl_3$" in CH_2Cl_2 bei -70^0

Verbindung	τ_{CH_3}	τ_{CH_2}	J [Hz]
Hexin-(3)	8.89 (Tr)	7.85 (Qu)	7.5
"Hexin-(3) + $AuCl_3$"	8.63 (Tr)	7.03 (Qu)	7.5

Durch Zugabe von Pyridin werden wieder die Signale des freien Hexin-(3) erhalten. Das bedeutet, daß auch hier ein π-Komplex des Alkins mit Gold vorliegen muß.

Der Versuch, Hexin $\cdot Au_2Cl_4$ aus Hexin $\cdot$ AuCl und $AuCl_3$ herzustellen, war - wie schon früher dargestellt - daran gescheitert, daß das Goldchlorid hier rascher die durch Komplexierung gelockerte Dreifachbindung angreift als die Au-Cl-Bindung.

13. Acetylencarbonsäureester und AuCl bzw. $AuCl_3$

Es wurde auch versucht, mit Acetylencarbonsäureestern wie Tetrolsäureäthylester (TSE), Phenylpropiolsäuremethylester (PPM) und Acetylencarbonsäuredimethylester (ADM) Komplexe von AuCl und $AuCl_3$ herzustellen.
Keine der verwendeten Acetylenverbindungen reagierte mit Gold(I)-chlorid zu einem Komplex In $\cdot$ AuCl. Bei Temperaturen über 0^0 tritt langsam Reduktion des AuCl zu metallischem Gold ein. Sowohl sterische wie elektronische Faktoren könnten für die Tatsache verantwortlich gemacht werden, daß kein π-Komplex erhältlich ist. Evtl. läßt die elektronenanziehende Gruppe $-CO_2R$ die Dreifachbindung an Elektronen so verarmen, daß die Donorwirkung des Acetylens zur Bindungsbildung zu klein wird.

Mit $AuCl_3$ entstehen aus den Estern bei Temperaturen von -78^0 bis 0^0 schnell orangerote Lösungen. Aus ihnen können durch Abdestillieren des Lösungsmittels (CH_2Cl_2) amorphe, gelbe bis orangegelbe Pulver erhalten werden, die schon bei -30^0 bis -10^0 schmelzen. Sie besitzen die allgemeine Formel In · $AuCl_3$. Die NMR-Spektren von TSE · $AuCl_3$ und PPM · $AuCl_3$ zeigen (in $CDCl_3$ bei -78 bis -30^0) mehrere breite Peaks. Eine Zuordnung ist bisher nicht möglich. Mit Pyridin können nicht mehr die freien Ester zurückgewonnen werden, so daß die Bildung von π-Komplexen oder Esterkomplexen ausgeschlossen werden kann.

Allein die Substanz ADM · $AuCl_3$ scheint eine definierte Verbindung zu sein. Das NMR-Spektrum des Komplexes ($CDCl_3$, -30^0) zeigt ein Singulett der beiden OCH_3-Gruppen bei 6.08 τ. Die Verschiebung der Methylprotonen nach tieferem Feld im Vergleich zum freien ADM beträgt 0.08 ppm. Sie liegt damit in der gleichen Größenordnung, wie sie bei Komplexierung der Estergruppe von Benzoesäuremethylester mit $AuCl_3$ gefunden wird. Mit Pyridin kann in beiden Fällen der eingesetzte Ester freigesetzt und durch IR-Spektrum und NMR identifiziert werden. Der Komplex ADM · $AuCl_3$ zeigt im IR-Spektrum eine breite, intensive Absorptionsbande bei 1630 bis 1680 cm^{-1}, während der freie Ester bei 1730 cm^{-1} absorbiert.

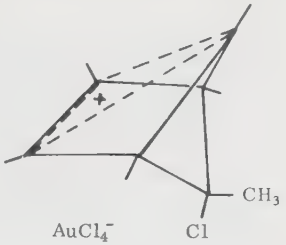
Wahrscheinlicher als die Bildung eines Acetylen-π-Komplexes ist nach IR-Spektrum, NMR-Spektrum und der relativ hohen Temperaturbeständigkeit wohl die Bildung eines chelatartigen Komplexes mit den Estergruppen. Eine solche Verbindung stellt auch der Komplex Benzoesäure · $AuCl_3$ [56] dar, der thermisch ähnlich stabil ist wie unser ADM · $AuCl_3$.

14. Umsetzung von Hexamethyldewarbenzol mit $AuCl_3$

Von vorneherein war die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß DMA mit $AuCl_3$ in ähnlicher Weise reagiert wie mit $AlCl_3$, daß also Hexamethyldewarbenzol - evtl. nur als Zwischenstufe - gebildet werden könnte. Daher schien es wichtig, unter gleichen Bedingungen wie bei der Umsetzung von DMA mit $AuCl_3$ auch Hexamethyldewarbenzol selbst mit $AuCl_3$ zur Reaktion zu bringen.

Bei tiefer Temperatur (-70°) wurde hier neben Hexamethylbenzol eine kristalline Verbindung der Zusammensetzung $C_{12}H_{18} \cdot AuCl_5$ als gelber Niederschlag erhalten. Die Aufklärung der Struktur dieser Verbindung ist ein Teil der Diplomarbeit von P. Tauchner (Univ. München).

Struktur von
$C_{12}H_{18} \cdot AuCl_5$



15. Zusammenfassung

Disubstituierte Acetylene R-C≡C-R (R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5-) bilden bei Temperaturen unter 0° mit Gold(I)-chlorid Komplexe des Typs $(R\text{-}C{\equiv}C\text{-}R) \cdot AuCl$, mit Gold(III)-chlorid Komplexe des Typs $(R\text{-}C{\equiv}C\text{-}R)_n \cdot Au_2Cl_4$ (n = 1 oder 2). Der Mischkomplex $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$ wurde mit Hilfe seines ^{197}Au-Mössbauer-Spektrums als komplexiertes Gold(I)-Salz der Tetrachlorogoldsäure $[(DMA)_2 \cdot Au^I]^+ [AuCl_4]^-$ erkannt. Die bei der Darstellung der Komplexe $(R\text{-}C{\equiv}C\text{-}R)_n \cdot Au_2Cl_4$ eintretende hälftige Reduktion des Gold(III)-chlorids zu Gold(I) wird durch das Acetylen bewirkt; dabei entstehen trans-3.4-Dichlorcyclobutene (Tetramethyl- bzw. Tetraphenyl-). Die neue Formulierung der "Mischkomplexe" wird durch die Überführung von $Tolan \cdot AuCl$ in $[Tolan \cdot Au^I]^+ [AuCl_4]^-$ durch Umsetzung mit Gold(III)-chlorid bestätigt.

Als Zwischenstufen bei der Darstellung des Komplexes $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$ wurden erstmalig π-Komplexe des Au(III) isoliert, als weitere Folgeprodukte der Umsetzung Gold(III)-Vinylverbindungen erkannt. Ein mechanistischer Vorschlag wird gemacht, welcher die Bildung des Cyclobuten-Ringes bei der Reaktion erklären kann.

Die beim "Erwärmen" von $DMA \cdot AuCl$ und $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$ auftretenden 4 Chlorierungsprodukte des DMA wurden identifiziert.

Die Reaktion von Hexamethyl-Dewarbenzol mit $AuCl_3$ führt zu einer Verbindung der Zusammensetzung "Hexamethyldewarbenzol $\cdot AuCl_5$".

Acetylen-carbonsäure-ester liefern mit AuCl keine Komplexe. Mit $AuCl_3$ bildet der Acetylendicarbonsäure-dimethylester wahrscheinlich einen "Esterkomplex"; andere Ester scheinen sehr rasch chloriert zu werden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen

Die erforderlichen niedrigen Temperaturen von -10^0 bis -78^0 wurden durch Trockeneis/Äthanol-Mischungen in Dewargefäßen erzeugt. Um Luftfeuchtigkeit und Luftsauerstoff auszuschließen, arbeitete man in geschlossenen Schlenkapparaturen unter gereinigtem Stickstoff.
Die Glas-Frittenfilter waren so konstruiert (Abb. 9), daß man sie auch beim Filtriervorgang kühlen konnte. Durch Anlegen von Vakuum konnten die Substanzen direkt auf der Fritte getrocknet werden.

Die Bestimmung des Goldgehaltes aus der Asche der Verbrennungsanalyse erbrachte manchmal schwankende Werte. In diesem Falle mußten die Substanzen durch Reduktion mit Natriumboranat zunächst zersetzt und dann das entstandene metallische Gold nach gründlichem Waschen geglüht werden. In vielen Fällen genügte es auch, die organischen Bestandteile und Chlor durch vorsichtiges Aufheizen und mehrstündiges Glühen im Porzellantiegel zu vertreiben.

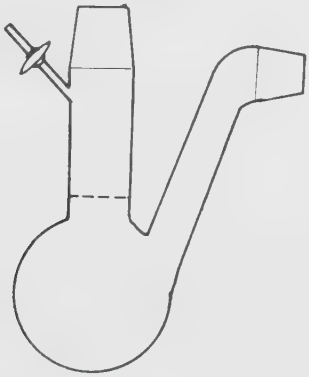


Abb. 9

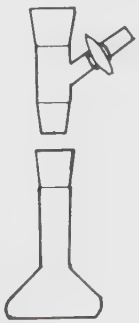


Abb. 10

Darstellung der Ausgangsverbindungen

1) Herstellung von $AuCl_3$

Feingoldgranulat wird in Königswasser gelöst, nach dem Abfiltrieren ungelöst gebliebener Teile das Filtrat eingedampft und der Rückstand auf ca. 170^0 erhitzt. Bis das Produkt nitratfrei ist, muß in kleinen Portionen konzentrierte Salzsäure zugetropft und jeweils wieder eingedampft werden. Im Chlorstrom wird dann bei $160-170^0$ alles Lösungsmittel entfernt. Über die Stufe der gelben Tetrachlorogoldsäure entsteht schließlich reines $AuCl_3$, das rote bis violette Kristalle bildet. Beim Eindampfen muß sehr darauf geachtet werden, daß durch sorgfältiges Rühren mit einem Glasstab die an den Gefäßwänden haftenden Teile ständig ausgetauscht werden, um eine Überhitzung und damit die Bildung von AuCl zu vermeiden. Um das $AuCl_3$ auf seinen etwaigen Wassergehalt zu prüfen, kann man einige Körner des Produktes in absolut trockenem Methylenchlorid schütteln. Die überstehende Lösung darf nur ganz blaß gelb werden. Bei zu hohem Wassergehalt entstehen rote bis orange-gelbe Lösungen.

Wurde das Goldchlorid zu stark erhitzt, so bleibt beim Lösen des $AuCl_3$ in Wasser das gebildete gelbe AuCl ungelöst zurück.

Gold(III)-chlorid ist stark hygroskopisch und muß unter Stickstoff aufbewahrt werden.

Die Analyse ergibt:

104.24 mg $AuCl_3$		67.51 mg Au
	Ber.	65.00 % Au
	Gef.	64.9 % Au

Die Analysenwerte wurden folgendermaßen erhalten:

Eine genau abgewogene Menge des Goldchlorides wird in einem geeigneten Lösungsmittel (Aceton, Methanol, Äther) gelöst oder aufgeschlämmt und mit einem Überschuß an Natriumboranat versetzt. Sofort entsteht metallisches Gold als schwarzer Niederschlag. Um die Reaktion vollständig zu machen, wird dann vorsichtig solange Wasser zugesetzt, bis dabei keine Gasentwicklung mehr festzustellen ist. Auf dem Dampfbad wird erhitzt, bis das organische Lösungsmittel abdestilliert ist. Dann wird durch einen Porzellanfiltertiegel das Gold abfiltriert und mit verd. Salpetersäure und dest. Wasser gewaschen.

Der genaue Gehalt an Gold läßt sich durch Wägen nach ca. zweistündigem Glühen bestimmen.

Bestimmung des Chlorgehaltes

Dazu wird das Filtrat aus der Reduktion mit HNO_3 angesäuert und aliquote Teile davon mit 0.1n $AgNO_3$ potentiometrisch titriert. Die differenzierten Potentialkurven ergeben scharfe Maxima. Eichung der Lösungen und der Apparatur mit reinem Kaliumchlorid ermöglicht sehr genaue Chlorbestimmungen.

104.24 mg $AuCl_3$		10.32 ml 0.1n $AgNO_3$ entspr. 36.58 mg Cl
	Ber.	35.00 % Cl
	Gef.	35.15 % Cl

2) Herstellung von AuCl

Trockenes $AuCl_3$ wird im Chlorwasserstoffstrom auf 170-180° erhitzt und dabei mit einem Glasstab gut gerührt. Wird die Temperatur zu sehr gesteigert, kann Disproportionierung des AuCl in Au und $AuCl_3$ eintreten. Außerdem kann sich metallisches Gold an der Gefäßwand abscheiden, wenn zuwenig gerührt wird und dabei lokale Überhitzungen auftreten.

Beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom wird das $AuCl_3$ heller, es spaltet sich Cl_2 ab und AuCl wird gebildet. Das Ende der Reaktion kann man erkennen, wenn im abziehenden Gas mit Kaliumjodidlösung kein Chlor mehr nachweisbar ist. Das Produkt ist dann zitronengelb und nicht kristallin. Es muß unter Stickstoff aufbewahrt werden, ist aber auch bei Normaltemperatur nicht unbegrenzt haltbar.
Die Analyse des AuCl nach den beim $AuCl_3$ angegebenen Methoden ergab folgende Werte:

85.12 mg Subst.		72.71 mg Au	12.11 mg Cl
	Ber.	85.13 % Au	14.96 % Cl
	Gef.	84.82 % Au	15.19 % Cl

3) Herstellung der Acetylene

a) Diphenylacetylen (= Tolan)

Tolan wurde in der üblichen Weise [58] durch Addition von Brom an trans-Stilben und anschließende Abspaltung von HBr mit Kalilauge hergestellt.
Durch Umkristallisieren allein konnte das Produkt nicht rein erhalten werden. Deshalb wurde die Verbindung in möglichst wenig niedrigsiedendem Petroläther gelöst und über eine Al_2O_3-Säule (Woelm, Akt. I) gereinigt.

Ausbeute 35 g (57 %, Lit. 70 %). Schmp. 60-61° (Lit. 60-61°).

b) Phenyl-methyl-acetylen (= PMA)

15 g Phenylacetylen (0.15 Mol) werden in 30 ml abs. Äther gelöst und mit 2.3 g Natrium (0.1 Mol) unter N_2 versetzt. 24 Stdn. lang wird unter Rückfluß gekocht. Das entstehende reinweiße Na-Phenylacetylid wird unter Stickstoff abfiltriert und mit abs. Äther das überschüssige Acetylen ausgewaschen. Die Suspension des entstandenen Produktes in abs. Äther wird mit einem Überschuß an Methyljodid (0.2 Mol) 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird das gebildete NaJ abfiltriert und das blaßgelbe Filtrat nach dem Abdampfen von überschüssigem Methyljodid und Äther über einem blanken Stück Natrium bei 10 Torr destilliert.

Sdp. 69-70°/10 Torr (Lit. [59]: 69-70°). Ausbeute 4.5 g (40%).

Nach seinem IR-Spektrum ist es identisch mit einem nach Literaturangaben hergestellten Produkt [59], zu dem von Phenylaceton ausgegangen wird. Die Ausbeute beträgt hier 60 %. Es stand aber nur eine geringe Menge Phenylaceton zur Verfügung, so daß die Hauptmenge des verwendeten PMA nach der beschriebenen Methode hergestellt werden mußte.

Vor jeder Verwendung muß das Acetylen destilliert werden, um Polymerisationsprodukte abzutrennen.

Herstellung der Komplexe

Allgemeines zur Herstellung der Komplexe aus Gold(I)-chlorid.

AuCl ist völlig unlöslich in allen Lösungsmitteln. Eine Reaktion kann deshalb nur an der Oberfläche des AuCl stattfinden. Um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu

erzielen, muß deshalb ein rel. großer Überschuß an Alkin eingesetzt werden. Außerdem muß der gebildete Komplex in dem verwendeten Lösungsmittel wenigstens etwas löslich sein, damit nicht ein Überzug des Komplexes eine weitere Reaktion des AuCl verhindert.

1) Herstellung von DMA·AuCl

940 mg AuCl (4.0 mMol) werden auf einmal zu einer auf -40^0 abgekühlten Lösung von 690 mg DMA (12.5 mMol) in 10 ml abs. Methylenchlorid zugegeben. Schon nach 15 Min. ist die Reaktionsmischung nur noch ganz blaß gelbgrün (die Suspension von AuCl in CH_2Cl_2 ist anfangs rein gelb). Nach 40 Min. ist alles AuCl in Lösung gegangen. Dafür hat sich ein grünlich-weißer Niederschlag gebildet. Es wird auf -78^0 abgekühlt und mit Pentan von -78^0 versetzt. Schließlich wird bei derselben Temperatur abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen (20 Min.) bei -40^0 und 0.1 Torr werden 1.00 g (90% des einges. Au) der in farblosen Nadeln kristallisierenden Substanz DMA·AuCl erhalten.

Die Verbindung zersetzt sich rasch beim Erwärmen auf 0 bis $+5^0$ zunächst unter Grünfärbung und DMA-Entwicklung, dann unter Goldabscheidung. Sie ist auch bei -30 bis -50^0 in CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$ rel. gut löslich. Als bestes Lösungsmittel hat sich ein Gemisch von Nitrobenzol und Chloroform (1 : 1) erwiesen, das auch bei niedrigen Temperaturen noch flüssig ist.

C_4H_6·AuCl (286.5)

16.350 mg Subst. 9.462 mg CO_2, 2.940 mg H_2O, 11.254 mg Au

Ber.	C	16.75	H	2.09	Au	68.80
Gef.	C	15.79	H	2.04	Au	68.83

Der niedrige Gehalt an C dürfte hier wie bei Hexin·AuCl darauf zurückzuführen sein, daß die Substanz zur Analyse bei Zimmertemperatur eingewogen werden muß. Dabei entweicht schon ein Teil des Liganden.

Eine Reinigung der Substanz ist durch Lösen in CH_2Cl_2 bei -40^0 und (nach dem Filtrieren) Fällung mit kaltem Pentan bei -78^0 möglich.

Umsetzung mit Pyridin

Ca. 100 mg des Komplexes werden bei -40^0 in 1 ml Chloroform zum Teil gelöst und dann mit reinstem vorgekühltem Pyridin versetzt. Sofort bildet sich ein schwerlöslicher Niederschlag von Pyr · AuCl. Dieser wird abfiltriert. Vom Filtrat kann dann direkt ein NMR-Spektrum aufgenommen werden.
Es enthält nur den Peak des freien DMA bei 8.32 τ.

Umsetzung mit $AuCl_3$

436 mg DMA · AuCl (1.52 mMol), z.T. gelöst in 10 ml abs. CH_2Cl_2, werden mit 440 mg $AuCl_3$ (1.45 mMol) bei -78^0 versetzt.
Schon nach zwei Stunden hat alles $AuCl_3$ abreagiert. Aus dem farblosen DMA · AuCl ist ein kräftig gelber Niederschlag entstanden. Dieser wird abfiltriert, mit Pentan bei -78^0 gewaschen und bei $-50^0/0.1$ Torr getrocknet. Er enthält keinen organischen Rest mehr; 665 mg AuCl (2.86 mMol, 96%) werden isoliert.

AuCl (232.5)

101.56 mg Subst.		nach Glühen: 85.02 mg Rückst. (Au)
	Ber.	84.84 % Au
	Gef.	84.01 % Au

Das Filtrat der Reaktionslösung enthält als alleiniges Chlorierungsprodukt das trans-2.3-Dichlorbuten-(2) in quantitativer Ausbeute. Es wird durch sein NMR-Spektrum (Singulett bei 7.80 τ) identifiziert.

Zersetzung von DMA · AuCl

621 mg DMA · AuCl (2.17 mMol) werden bei -30^0 in 1 ml $CDCl_3$ durch Rühren mit einem Magnetrührer suspendiert. Die Temperatur steigt innerhalb von 3 Stdn. auf $+20^0$ an. Ab ca. -5 bis 0^0 tritt Goldabscheidung ein, die an der Schwarz- bis Blaufärbung der Reaktionslösung erkenntlich ist. Dann wird nochmals 3 Stdn. gerührt. Zur Entfernung von Chlorwasserstoff, der sich in geringer Menge bildet, wird ein langsamer Strom von Stickstoff über das Gemisch geleitet. Eine nachgeschaltete Kühlfalle kann entweichendes DMA auffangen.

Zur quantitativen Bestimmung der Gesamtmenge der entstandenen Zersetzungsprodukte durch ihr NMR-Spektrum wird zum Reaktionsgemisch Benzol als Tracer zugegeben.

Nach dem Filtrieren (G4) wird ein NMR-Spektrum aufgenommen. Die Identifizierung der einzelnen Verbindungen wird auf S. 9 beschrieben. Durch Vergleich der Integrale von Tracer und Summe der Zersetzungsprodukte wird berechnet, daß 45 % des im DMA · AuCl gebundenen DMA in chlorierte Produkte verwandelt wurden. Der Rest des DMA wird in der nachgeschalteten Kühlfalle gefunden. Es wird durch seinen charakteristischen Geruch und sein NMR-Spektrum identifiziert (S bei 8.32 τ).
Wird DMA · AuCl in einem analogen Versuch in Gegenwart eines großen Überschusses an freiem DMA (10fach) zersetzt, so wird als alleiniges Zersetzungsprodukt 3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten gefunden (85% des in DMA · AuCl gebundenen DMA nach der obengenannten Tracermethode). Die Au-Abscheidung beginnt jetzt erst bei ca. $+10^0$.
Das Cyclobuten wird anhand seines NMR-Spektrums identifiziert (S bei 8.24 und 8.35 τ).

Die Bestimmung des K_C-Wertes erfolgt analog zu der auf S. 60 für $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$ beschriebenen.

2) Herstellung von Hexin · AuCl

400 mg AuCl (1.72 mMol) werden bei -40 bis -60^0 in 5 ml abs. CH_2Cl_2 suspendiert und mit 1.00 g Hexin (12.2 mMol) auf einmal versetzt. Nach 2 Stdn. hat sich alles AuCl gelöst. Evtl. ausgeschiedene Metallflitter werden bei -40^0 abfiltriert und dann aus der klaren, blaßgelben Lösung mit Pentan (-78^0) Hexin · AuCl in Form farbloser Kristallnadeln ausgefällt. Ausbeute 510 mg (1.60 mMol, 93 % des einges. AuCl).
Zers. (im Röhrchen) 0 bis 5^0, Grünfärbung.

$C_6H_{10} \cdot AuCl$ (314.5)

11.010 mg Subst.:		8.360 mg CO_2,		2.880 mg H_2O,		6.997 mg Au
	Ber.	C 22.90	H	3.18	Au	62.75
	Gef.	C 20.72	H	2.93	Au	63.55

Als Lösungsmittel für die Aufnahme von NMR-Spektren eignen sich CH_2Cl_2, $CDCl_3$ und das Gemisch Nitrobenzol/$CDCl_3$ (1 : 1)
(Tr bei 8.67 τ, Cu bei 7.34 τ; J = 7.5 Hz, in $CDCl_3$ bei -40^0)

Umsetzung mit Pyridin

Nach Aufnahme des NMR-Spektrums der Komplexlösung werden 2 Tropfen reinsten Pyridins zugefügt und der ausgeschiedene Niederschlag abzentrifugiert. Von der erhaltenen blaßgelben Lösung wird erneut ein NMR-Spektrum aufgenommen. Es ist nur Hexin freigesetzt worden: Tr bei 8.89 τ, Qu bei 7.85 τ; J = 7.5 Hz).

Umsetzung mit $AuCl_3$

612 mg Hexin · AuCl (1.95 mMol), gelöst bei -78^0 in 10 ml abs. CH_2Cl_2, werden auf einmal mit 562 mg $AuCl_3$ (1.85 mMol) versetzt. Nach einer Stunde bei -78^0 ist alles $AuCl_3$ verschwunden, ein gelber Niederschlag hat sich stattdessen gebildet. Dieser wird bei -70^0 abfiltriert, mit viel kaltem Pentan gewaschen und bei 0.1 Torr 1 Stunde lang getrocknet. Er wird als AuCl identifiziert: 880 mg (3.78 mMol, 99.5%)

AuCl (232.5)

89.43 mg Subst.		nach Glühen: 75.32 mg Rückst. (Au)
	Ber.	84.84 % Au
	Gef.	84.80 % Au

Das NMR-Spektrum des Filtrats der Reaktion konnte nicht gedeutet werden:
Qu: 6.85 u. 7.55 τ; Tr 8.80 u. 8.65 τ; J = 7.5 Hz.

3) Herstellung von Tolan · AuCl

a) aus Tolan und AuCl

745 mg AuCl (3.2 mMol) werden bei -30^0 in 10 ml abs. CH_2Cl_2 durch starkes Rühren mit einem Magnetrührer suspendiert.
2.0 g Tolan (11 mMol) werden auf einmal zugegeben und dann wird bei -30^0 3 Tage lang gerührt. Nach dieser Zeit ist kein AuCl mehr erkennbar. Es ist eine grünlich weiße Substanz über einer kleinen Menge metallischen Goldes erkennbar. Bei -70^0 wird abfiltriert und mit 50 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen bei -30^0 und 0.1 Torr werden 1.2 g einer blaß grünlichen, in feinen Nadeln kristallisierenden Verbindung erhalten (85%, bezogen auf einges. Au).

$C_{14}H_{10} \cdot AuCl$ (400.5)

7.290 mg Subst. 6.461 mg CO_2 0.931 mg H_2O 3.805 mg Au

Ber.	C	40.92	H	2.44	Au	47.96
Gef.	C	36.85	H	2.13	Au	52.13

Zur Reinigung wird die Substanz in Methylenchlorid bei ca. -10^0 gelöst und dann filtriert. Nach dem Abkühlen auf -78^0 wird mit kaltem Pentan versetzt und der ausgeschiedene, rein weiße Niederschlag bei -40^0 abfiltriert. Er wird mit Pentan gewaschen und dann bei -25^0 und 0.1 Torr eine Stunde lang getrocknet.

4.974 mg Subst. 7.544 mg CO_2 1.140 mg H_2O 2.390 mg Au

Gef.	C	41.39	H	2.56	Au	48.05

Bei raschem Aufheizen im Röhrchen verfärbt sich die Substanz ab 72^0 nach braun. Bei 75 bis 78^0 tritt Zersetzung unter Schwarzfärbung und Sintern ein.

b) Herstellung von Tol · AuCl durch Austausch des Liganden

500 mg DMA · AuCl (1.75 mMol) werden in 10 ml abs. Methylenchlorid bei -30^0 zum Teil gelöst und Tolan im Überschuß (520 mg = 3.5 mMol) zugegeben. Es wird 20 Min. lang gerührt, dann kaltes Pentan zugegeben und der ausgeschiedene, reinweiße Niederschlag abfiltriert. Nach dem Waschen mit Pentan und Trocknen bei 0^0 und 0.1 Torr können 390 mg Tol · AuCl (95%) isoliert werden. Es ist nach IR-Spektrum und Zersetzungspunkt ($75-78^0$) identisch mit dem direkt aus Tolan und AuCl hergestellten Produkt.

Umsetzung mit Pyridin

400 mg Tolan · AuCl (0.98 mMol) werden in 10 ml abs. CH_2Cl_2 bei -30^0 suspendiert und mit einem Überschuß an Pyridin auf einmal versetzt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Zimmertemperatur gebracht. Dann wird das gebildete Pyr · AuCl abfiltriert. Das Filtrat wird über eine kurze Al_2O_3-Säule chromatographiert und mit Pentan eluiert. Man erhält 140 mg Tolan (0.79 mMol = 81%), das durch IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt ($59-61^0$) identifiziert wird.

Umsetzung mit $AuCl_3$

432 mg Tolan · AuCl (1.054 mMol), suspendiert in 10 ml abs. CH_2Cl_2/5 ml Nitrobenzol, werden bei -60^0 auf einmal mit 317 mg $AuCl_3$ (1.048 mMol) versetzt und 14 Stdn. bei dieser Temperatur gerührt. Es entsteht ein einheitliches, gelb-braunes Kristallisat, das bei -40^0 unter Stickstoff abfiltriert, mit Pentan gewaschen und bei -30^0 und 0.1 Torr 2 Stdn. lang getrocknet wird.
Ausbeute: 90% (675 mg) Tolan · Au_2Cl_4, Zers. (im Röhrchen) um 68^0.

$C_{14}H_{10} \cdot Au_2Cl_4$ (714.0)

7.240 mg Subst.		6.369 mg CO_2		0.960 mg H_2O		3.973 mg Au
	Ber.	C 23.55	H	1.42	Au	55.18
	Gef.	C 24.01	H	1.48	Au	54.88

4) Umsetzungen von Acetylencarbonsäureestern mit AuCl

Keine der beschriebenen Methoden zur Herstellung von AuCl-Komplexen führte zu definierten Verbindungen von Gold(I)-chlorid mit Phenylpropiolsäure-methylester, Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Tetrolsäure-äthylester. Bei niedrigen Temperaturen ($< 0^0$) trat keine Reaktion ein, bei höheren wurde das AuCl rasch zu metallischem Gold reduziert.

5) Umsetzungen von AuCl mit Phenyl-methylacetylen (= PMA)

a) AuCl, suspendiert in CH_2Cl_2, wird bei -20^0 mit einem großen Überschuß an frisch über Na destilliertem PMA 10 Stdn. lang gerührt. Es ist keine Reaktion festzustellen. Bei höherer Temperatur oder längeren Reaktionszeiten tritt bereits starke Goldabscheidung auf.

b) Hexin · AuCl (oder DMA · AuCl) wird in CH_2Cl_2 bei -40^0 gelöst und mit einem großen Überschuß an PMA versetzt.
Nach 2 Stdn. Rühren bei dieser Temperatur wird mit gekühltem Pentan der Ausgangskomplex Hexin · AuCl gefällt. Das PMA kann aus der Mutterlauge unverändert wieder isoliert und durch sein IR-Spektrum identifiziert werden.

Umsetzung der Acetylene mit $AuCl_3$

1) Herstellung von Tolan · Au_2Cl_4

1.16 g $AuCl_3$ (3.83 mMol) werden in 40 ml absol. Methylenchlorid durch Rühren mit einem Magnetrührer bei -40^0 suspendiert. Dazu werden 710 mg Tolan (3.99 mMol) auf einmal zugegeben.
Die Suspension des $AuCl_3$ wird rasch dunkler und über unverändertem Goldchlorid entsteht eine rotbraune Lösung. Nach einer Stunde Rühren bei -40^0 hat alles $AuCl_3$ reagiert. Es ist ein dicker, graubrauner Niederschlag entstanden. Dieser wird bei -78^0 abfiltriert, erst mit 20 ml gekühltem Methylenchlorid, dann mit 20 ml gekühltem Pentan gewaschen und schließlich bei -25^0 bis -30^0 und 0.1 Torr getrocknet.
Es werden 940 mg (70% bezogen auf einges. Au) einer graubraunen, in feinen Nadeln kristallisierenden Substanz erhalten. Bei raschem Erhitzen (im Röhrchen) schmilzt die Substanz bei $61-64^0$ unter Zersetzung.
Zur Reinigung kann das Rohprodukt aus CH_2Cl_2 umkristallisiert werden. Dazu löst man die Substanz in abs. CH_2Cl_2 bei Zimmertemperatur (geringe Löslichkeit, nur kleine Mengen einsetzen!) und filtriert schnell in eine auf -78^0 gekühlte Vorlage.
Dabei fallen sofort die feinen Nadeln von Tolan · Au_2Cl_4 aus. 60% des zur Reinigung eingesetzten Komplexes können wieder isoliert werden. Das Produkt ist graubraun.
Es schmilzt bei $66-69^0$ unter Zersetzung.

$C_{14}H_{10} \cdot Au_2Cl_4$ (714.0)

6.297 mg Subst.:		5.350 mg CO_2,		0.800 mg H_2O,		3.450 mg Au
	Ber.	C 23.55	H	1.44	Au	55.18
	Gef.	C 23.19	H	1.42	Au	54.79

Um Zersetzung zu vermeiden, soll die Substanz nur wenige Sekunden bei Zimmertemperatur in Berührung mit Methylenchlorid sein. Wenn die Substanz ca. eine Minute bei 20^0 in einem Lösungsmittel gehalten wird, sinkt der Kohlenstoffgehalt auf etwa 19% ab.

2) Herstellung von Tolan · Au_2Cl_4 im Lösungsmittelgemisch Methylenchlorid/Nitrobenzol

320 mg $AuCl_3$ (1.05 mMol) werden in einem Gemisch von 15 ml Methylenchlorid und 20 ml Nitrobenzol bei Zimmertemperatur gelöst. Die Lösung wird auf -30^0 abgekühlt

und unter Rühren werden 200 mg Tolan (1.13 mMol) in 5 ml abs. CH_2Cl_2 innerhalb von 2 Min. zugetropft. Die dunkelrote Lösung wird braun. Ein grauer Niederschlag fällt aus. Nach 10 Min. Rühren wird bei -30^0 abfiltriert und mit abs. CH_2Cl_2 (-50^0) gewaschen. Wieder werden nach dem Trocknen bei -30^0 und 0.1 Torr 140 mg Tolan · Au_2Cl_4 (55% des einges. Au) als graubraune, nadelförmige Substanz erhalten. Die Ausbeute ist wegen der besseren Löslichkeit des Komplexes in dem Lösungsmittelgemisch wesentlich geringer. Allerdings muß die auf diesem Weg erhaltene Substanz nicht weiter gereinigt werden.

7.490 mg Subst.: 6.353 mg CO_2, 0.950 mg H_2O, 4.168 mg Au

Gef. C 23.15 H 1.42 Au 55.65

Aufarbeitung der Mutterlauge

Das Filtrat der Reaktion 1) wird mit 0.5 ml reinstem Pyridin versetzt und der sich ausscheidende Niederschlag wieder abfiltriert. Das Lösungsmittelgemisch (Methylenchlorid, Pyridin u. Pentan) wird im Vakuum bei 20^0 entfernt und die erhaltene graubraune Substanz mit Eisessig aufgenommen.
Es hinterbleibt eine grauweiße Substanz (80 mg). Sie wird abfiltriert und dann aus wenig Eisessig umkristallisiert.
Bei 50^0 und 0.1 Torr wird 5 Stdn. lang getrocknet. Es werden 40 mg 3.4-Dichlor-tetraphenylcyclobuten erhalten.

$C_{28}H_{20}Cl_2$ (427.4)

4.480 mg Subst.: 12.922 mg CO_2, 1.870 mg H_2O

Ber. C 78.69 H 4.71

Gef. C 77.96 H 4.53

Der Schmelzpunkt liegt bei $191-193^0$ (Lit. $193-195^0$) [60]. Wegen der Löslichkeit des Produktes in Eisessig wurde nur eine Ausbeute von 10% gefunden; eine weitere Reinigung war wegen Substanzmangels nicht mehr möglich.

Um die Menge des entstandenen Dichlor-tetraphenylcyclobutens genauer zu bestimmen, wurde die Mutterlauge aus einem anderen Versuch nach 1) folgendermaßen aufgearbeitet:
Ansatz: 1.854 g $AuCl_3$ (6.12 mMol)
2.025 g Tolan (11.35 mMol)

Nach Zusatz von 0.5 ml reinstem Pyridin zur Mutterlauge wurde wieder abfiltriert und das Lösungsmittelgemisch entfernt.
Der Rückstand wird dann in wenig abs. CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung über eine kurze Al_2O_3-Säule chromatographiert (Woelm neutral, Akt. V). Mit Pentan wird das überschüssige Tolan eluiert. Die grüne, noch goldhaltige Phase, die sich mit Äthanol schließlich eluieren läßt, wird nach Entfernung des Lösungsmittels mit 50proz. Schwefelsäure 24 Stdn. erhitzt [61]. Mit Äther läßt sich das leicht kristallisierbare, farblose Tetraphenylfuran extrahieren (730 mg, 65%).

$C_{28}H_{20}O$ (372.5)

2.940 mg Subst.:		9.714 mg CO_2,		1.403 mg H_2O	
	Ber.	C	90.29	H	5.41
	Gef.	C	90.38	H	5.28

Die Verbindung wird anhand ihres IR-Spektrums und Mischschmelzpunkts mit einem authentischen Präparat identifiziert. Die Substanzmenge von 730 mg entspricht einer Ausbeute von 65% (bezogen auf eingesetztes $AuCl_3$). Blomquist u. Maitlis [61] geben für die Reaktion vom Cyclobuten- zum Furanderivat eine Ausbeute von 75% an. Zieht man noch die Verluste an Substanz beim Chromatographieren in Betracht, so muß die Bildung von Dichlor-tetraphenylcyclobuten bei der Umsetzung zum Komplex Tolan · Au_2Cl_4 annähernd quantitativ gewesen sein.

$$3\ \text{Tolan} + 2\ AuCl_3 \longrightarrow Ph_4C_4Cl_2 + \text{Tolan} \cdot Au_2Cl_4$$

$$Ph_4C_4Cl_2 \xrightarrow{H_2SO_4/H_2O} Ph_4C_4O \quad \text{(gef. 65\%, Lit. 75\%)}$$

Bestimmung der Oxidationszahl des Goldes in Tolan · Au_2Cl_4

Eine genau abgewogene Menge des Komplexes (um 200 mg) wird in 25.00 ml einer entsprechend eingestellten Hydrazinsulfatlösung (ca. 0.1n) eingetragen. Sofort fällt metallisches Gold aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird ½ Stunde auf dem Dampfbad erhitzt. Das ausgefällte Gold wird in einer Porzellanfilternutsche abfiltriert, gewaschen und geglüht. Daraus ergibt sich der Goldgehalt des Komplexes.
Das Filtrat wird eingeengt bis fast zur Trockne. Nach Zusatz von Wasser und konz. HCl (1 : 1) und einigen Tropfen Methylrot als Indikator wird mit 0.1n $KBrO_3$ das überschüssige

Hydrazin bis zur Entfärbung des Indikators zurücktitriert [62].

$$4\ AuCl + N_2H_4 \longrightarrow N_2 + 4\ HCl + 4\ Au$$

$$4\ AuCl_3 + 3\ N_2H_4 \longrightarrow 3\ N_2 + 12\ HCl + 4\ Au$$

$$4\ Au_2Cl_4 + 4\ N_2H_4 \longrightarrow 4\ N_2 + 16\ HCl + 8\ Au$$

1 mTom Au^{I} verbraucht 1/4 ml 0.1n N_2H_4

1 mTom Au^{II} verbraucht 1/2 ml 0.1n $N2H_4$

1 mTom Au^{III} verbraucht 3/4 ml 0.1n N_2H_4

Die verwendete Hydrazinsulfatlösung war so eingestellt, daß 1 ml davon 1.02 ml der $KBrO_3$-Lösung entsprach. Nach J. Kolthoff [62] treten Abweichungen oft durch Nebenreaktionen auf. Es muß deshalb sehr darauf geachtet werden, daß Eichung der N_2H_4-Lösung und Rücktitration möglichst unter den gleichen Bedingungen durchgeführt werden (bes. Säurekonz., Temp.)

1. Probe:

Einwaage: 202.24 mg Tolan · Au_2Cl_4 (0.2835 mMol)

Goldauswaage: 111.81 mg (55.2%) $\triangleq$ 0.5675 mTom Au

25.00 ml 0.102n N_2H_4 eingesetzt.

Verbr. an 0.1n $KBrO_3$: 13.27 ml

Von Au verbr. 0.102n N_2H_4 11.73 ml $\triangleq$ 11.52 ml 0.1n N_2H_4

$$\frac{11.52\ mVal\ N_2H_4}{5.675\ mTom\ Au} = 2.03$$

2. Probe:

Einwaage: 234.36 mg Tolan · Au_2Cl_4 (0.3290 mMol)

Goldauswaage: 129.92 mg (55.00%) $\triangleq$ 0.6565 mTom Au

25.00 ml 0.102n N_2H_4 einges.

Verbr. an 0.1n $KBrO_3$ 11.15 ml

von Au verbr. 0.102n N_2H_4 13.85 ml $\triangleq$ 13.58 ml 0.1n N_2H_4

$$\frac{13.58\ mVal\ N_2H_4}{6.565\ mTom\ Au} = 2.07$$

3. Probe:

Einwaage: 185.14 mg Tolan · Au_2Cl_4 (0.2593 mMol)

Goldauswaage: 100.95 mg (54.5%) ≙ 0.5170 mTom Au

25.00 ml 0.102n N_2H_4 einges.

verbr. an 0.1n $KBrO_3$: 14.95 ml

von Au verbr. 0.102n N_2H_4 10.05 ml ≙ 9.87 ml 0.1n N_2H_4

$$\frac{9.87 \text{ mVal } N_2H_4}{5.170 \text{ mTom Au}} = 1.91$$

Die gemessenen Wertigkeiten des Goldes in Tolan · Au_2Cl_4 liegen bei 2.03, 2.07 und 1.91 (Mittel = 2.00).

3) Reaktion von Phenylmethylacetylen mit $AuCl_3$

Aus zahlreichen erfolglosen Versuchen, einen isolierbaren Komplex aus Phenylmethylacetylen (= PMA) und $AuCl_3$ herzustellen, sei einer herausgegriffen, der charakteristisch den Verlauf der Reaktion zeigt:

Bei -78^0 werden 630 mg $AuCl_3$ (2.1 mMol) in 20 ml abs. CH_2Cl_2 suspendiert. 1.00 g PMA (8.6 mMol) in 5 ml abs. CH_2Cl_2 werden rasch zugetropft. Die Mischung färbt sich dunkelrot bis braun. Es wird 2 Stdn. bei -78^0 gerührt. Nach dieser Zeit ist kein $AuCl_3$ als Bodensatz erkennbar. Beim Abfiltrieren unter N_2 bei -78^0 hinterbleibt in der Fritte ein gelbgrüner Niederschlag.

Analyse: wie bei $AuCl_3$ bzw. AuCl bestimmt.

AuCl (232.5)

134.45 mg Subst.:		113.42 mg Au
	Ber.	Au 84.75
	Gef.	Au 84.40

Aus dem braunroten Filtrat kann weder mit Pentan eine Festsubstanz ausgefällt werden, noch läßt sich durch Abziehen des Lösungsmittels eine einheitliche Verbindung isolieren. Vielmehr entsteht selbst bei sehr tiefen Temperaturen (-78^0) metallisches Gold als Spiegel an den Gefäßwänden.

Versuche bei höherer Temperatur, größerem oder kleinerem Überschuß an Acetylen oder in einem anderen Lösungsmittel (Nitrobenzol) führen ebenfalls zu keinem positiven Ergebnis.

4) Reaktion von Diäthylacetylen (= Hexin-(3)) mit $AuCl_3$

850 mg $AuCl_3$ (2.81 mMol) werden in 10 ml abs. CH_2Cl_2 bei -40^0 suspendiert und 590 mg Hexin (7.2 mMol) auf einmal zugegeben. Es wird 20 Min. lang gerührt; die Temperatur kann zwischen -30 und -60^0 liegen. Schließlich entsteht eine orangerote Lösung. Durch Zusatz von kaltem Pentan (-78^0) bildet sich ein rotes Öl. Ein fester Komplex ist nicht isolierbar. Das Öl wird deshalb wiederholt bei -40^0 mit Pentan kräftig geschüttelt und durch Abdekantieren das überschüssige Hexin daraus entfernt. Bei 0.1 Torr und -30^0 werden Lösungsmittelreste beseitigt.
Nach Lösen in $CDCl_3$ können NMR-Spektren der Substanz aufgenommen werden.
(Tr bei 8.63 τ, Qu bei 7.03 τ; J = 7.5 Hz). Durch Zusatz von 5 Tropfen reinsten Pyridins kann im NMR-Röhrchen die Freisetzung des Hexins beobachtet werden.
(Tr bei 8.89 τ, Qu bei 7.85 τ; J = 7.5 Hz)

5) Herstellung von $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$

810 mg Dimethylacetylen (15.0 mMol) werden bei -65^0 zu einer Suspension von 985 mg $AuCl_3$ (3.25 mMol) in 10 ml abs. CH_2Cl_2 auf einmal zugegeben. Es wird 70 Min. lang bei dieser Temperatur gerührt. Dabei verschwindet langsam das violette Goldchlorid und ein kräftig gelber, flockiger Niederschlag fällt aus. Sobald beim Absitzen des Niederschlages kein $AuCl_3$ mehr erkennbar ist, wird auf -78^0 abgekühlt und unter N_2 bei derselben Temperatur abfiltriert, mit 30 ml Pentan gewaschen und schließlich bei -30^0 und 0.1 Torr 30 Min. lang getrocknet. Das Produkt (810 mg = 77% des einges. Au) stellt eine kräftig zitronengelbe Substanz dar, die aus feinen Nadeln besteht. Ab etwa -15^0 beginnt sich die Substanz unter Schwarzfärbung zu zersetzen.

$C_8H_{12} \cdot Au_2Cl_4$ (644.0)

20.890 mg Subst.:		11.250 mg CO_2,		3.600 mg H_2O,		12.526 mg Au
	Ber.	C 14.92	H 1.87		Au 61.19	
	Gef.	C 14.70	H 1.93		Au 60.62	

Die Ausbeute kann durch Zusatz von kaltem Pentan vor dem Abfiltrieren auf ca. 95% des eingesetzten Au gesteigert werden.

Die Substanz ist in CCl_4 völlig unlöslich. In Chloroform und Methylenchlorid ist sie wenig löslich bei tiefen Temperaturen (-20 bis -78^0). Über -20^0 steigt die Löslichkeit

an; dabei zersetzt sich aber die Substanz relativ rasch, wobei die zuerst klare, orangegelbe Lösung trübe, braun und schließlich schwarz wird.
Zur Aufnahme von NMR-Spektren eignet sich am besten ein Gemisch von 3 Teilen Nitrobenzol und 1 Teil Chloroform als Lösungsmittel. Das Gemisch bleibt bis ca. -40^0 flüssig.
Zur Präparierung der NMR-Proben wird folgendermaßen vorgegangen:

Das Lösungsmittelgemisch wird in Trockeneis auf -78^0 eingefroren. Der Komplex wird dann in festem Zustand zugegeben und das Gemisch durch vorsichtiges Erwärmen mit der Hand gerade aufgetaut. Durch Schütteln wird die Substanz in Lösung gebracht und die Lösung dann wieder eingefroren. Die Probe kann nun unbedenklich bei -78^0 auch über Nacht aufbewahrt werden. Wenn sich der Komplex nicht ganz gelöst hat, so ist es vorteilhafter, rasch mit einer kleinen Handzentrifuge ungelöste Teile abzutrennen, als zu filtrieren.

Zersetzungsreaktionen

1 g $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$ wird bei -60^0 in 1 ml Deuterochloroform suspendiert. Unter Rühren wird in einem Dewargefäß innerhalb von 3 Stdn. die Temperatur auf -20^0 gebracht und dann noch 3 Stdn. weitergerührt. Als Nebenprodukt der Zersetzung entsteht eine kleine Menge HCl. Um diese aus dem Gemisch zu entfernen, wird ein langsamer Strom von N_2 darübergeleitet. Evtl. mitgerissene leichtflüchtige organische Substanzen werden in einer nachgeschalteten Kühlfalle (-78^0) aufgefangen.
Die Substanz wird ab etwa -20^0 grün und nach ca. 1 Stde. schwarz durch Goldabscheidung. Sobald die ganze Substanz zersetzt ist (6 Stdn.), wurde zur quantitativen Bestimmung der entstehenden Produkte Benzol als Tracer zugegeben und dann unter N_2 abfiltriert (G 4). Das Filtrat wird NMR-spektroskopisch untersucht (Abb. 4, S. 18).
(S: 7.80; 7.85; 8.24; 8.35; Qu: 8.02; 8.13; J = 1.6 Hz)
Aus dem Vergleich der Integrale von Tracer und Gesamtintegral der Zersetzungsprodukte wird berechnet, daß 54% des DMA aus dem $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$ in den Chlorierungsprodukten wiedergefunden werden.

Herstellung von Vergleichssubstanzen zur Identifizierung der bei der Zersetzung entstehenden Produkte

A) cis- u. trans-2.3-Dichlorbuten-(2)

In 10 g Dimethylacetylen (0.19 Mol) wird in einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und nachgeschaltetem H_2SO_4-Blasenzähler bei 0^0 unter Rühren 2 Stdn. lang trockenes Chlor eingeleitet. Der Chlorstrom ist so einzustellen, daß im Blasenzähler nur vereinzelt eine Blase aufsteigt. Es entsteht eine ölige Lösung, aus der über eine kleine Füllkörperkolonne rasch die beiden Dichlorbutene abdestilliert werden können. Im Vorlauf bis 60^0 wird hauptsächlich DMA gefunden.

Bei 101 bis 103^0 (770 Torr) werden 2.3 g trans- 2.3-Dichlorbuten-(2) erhalten (0.018 Mol = 10%).

Lit. Sdp.: $102-103^0$/760 Torr.[63]

NMR: in CCl_4 S bei 7.80 τ (int. TMS) = τ-Wert des Produktes nach einer priv. Mitteilg. von R. Criegee und H. Griesbaum [27].

Bei 124 bis 125^0 (770 Torr) werden 2.6 g cis-2.3-Dichlorbuten-(2) erhalten (0.021 Mol = 11%).

Lit. Sdp.: $122-123^0$/760 Torr [63].

NMR: in CCl_4 S bei 7.85 τ (int. TMS) = τ-Wert des Produktes nach obengen. priv. Mitteilg. [27].

Das cis-Dichlorbuten enthält dem NMR-Spektrum nach noch 5% trans-Produkt.

Der schwarze, zähe Rückstand der Destillation enthält neben den beiden gewünschten Dichlorbutenen noch eine größere Zahl von Nebenprodukten, darunter trans-3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethylcyclobuten-(1) und 2.5-Dichlor-3.4-dimethylhexadien-(2.4).

Diese beiden Produkte konnten durch ihre NMR-Spektren identifiziert werden.

Es ist zu beachten, daß große Mengen 2.2.3.3-Tetrachlorbutan entstehen, wenn zu lange Chlor in DMA eingeleitet wird.

Es fällt in Form farbloser Kristalle aus der Reaktionsmischung aus.

NMR: Singulett bei 7.58 τ (in CCl_4)

B) trans-3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethylcyclobuten-(1)

Das Cyclobutenderivat ist in obiger Reaktion nur ein Nebenprodukt. Es kann nach R. Criegee und A. Moschel [28] hergestellt werden. DMA wird dabei unter Katalyse von

Bortrifluoridätherat bei -20^0 mit Chlor zur Reaktion gebracht.

Ansatz:

21.0 g DMA (0.39 Mol)

0.98 ccm Bortrifluoridätherat, 0.156 ccm H_2O

19.2 g Chlor (0.275 Mol)

Ausbeute: 11.3 g (20%, Lit. 32%)

Schmp. 54-57^0 (Lit. 57^0)

NMR-Spektrum (in CCl_4, int. TMS): Singulett bei 8.24 und 8.35 τ.

C) 2.5-Dichlor-3.4-dimethylhexadien-(2.4)

Das Butadienderivat wird nach R. Criegee u. Mitarb. [26] durch Erhitzen des trans-3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobutens im Bombenrohr auf 200^0 hergestellt.

Ansatz:

5.0 g Dichlortetramethylcyclobuten

Ausbeute: 3.9 g 2.5-Dichlor-3.4-dimethylhexadien-(2.4) (55%; Lit. 61%)

Sdp. $88-89^0$/36 Torr (Lit. 74^0/19 Torr)

NMR-Spektrum (in CCl_4, int. TMS): Quartetts bei 8.02 und 8.13 τ (J = 1.6 Hz).

Zersetzung von $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$ mit Pyridin

Der Komplex wird unter N_2 bei -40^0 in Deuterochloroform durch Rühren suspendiert und dann tropfenweise mit einem kleinen Überschuß (1.1 Pyr/Au) reinsten Pyridins versetzt.

Sofort verdrängt Pyridin das Acetylen unter Bildung eines gelben Niederschlages. Die Mischung wird langsam auf Zimmertemperatur gebracht und dann noch ca. 20 Min. lang gerührt. Durch eine G3-Fritte wird abfiltriert. Das NMR-Spektrum des Filtrats zeigt ein einziges Singulett bei 8.32 τ (DMA).

Der gelbe Niederschlag wird aus abs. Äthanol umkristallisiert und bei 0.1 Torr und 20^0 3 Stdn. lang getrocknet. IR-Spektrum und Schmelzpunkt ($230-233^0$) stimmen mit den von Nowak [9] angegebenen Daten für $Pyr_2 \cdot Au_2Cl_4$ überein.

$C_{10}H_{10}N_2 \cdot Au_2Cl_4$ (693.9)

7.465 mg Subst.: 4.702 mg CO_2, 1.120 mg H_2O, 4.232 mg Au

Ber.	C	17.33	H	1.46	Au	56.80
Gef.	C	17.19	H	1.68	Au	56.50

Bestimmung der Komplexbildungskonstanten

Als Lösungsmittel bei allen Versuchen dieser Art dient ein Gemisch von Nitrobenzol und Deuterochloroform im Verhältnis 1:1. Alle verwendeten Lösungen werden zur Herstellung der NMR-Proben bei einer Temperatur von -30^0 in einem Dewargefäß gehalten.

In einem 10-ml-Meßkölbchen, das zuvor auf ca. -50^0 abgekühlt worden ist, wird möglichst rasch eine in 10 ml Lösungsmittelgemisch lösliche Menge des Komplexes genau eingewogen ($\pm$ 0.1 mg). Selbstverständlich muß auch bei diesen Versuchen peinlichst unter Luftausschluß gearbeitet werden.
Das Kölbchen mit dem eingewogenen Komplex wird dann auf -30^0 gebracht und mit dem auf -30^0 abgekühlten Lösungsmittelgemisch bis zur Marke aufgefüllt. Durch vorsichtiges Schütteln wird der Komplex in Lösung gebracht, wobei man darauf zu achten hat, daß nicht durch die Berührung mit der Hand die Lösung zu warm wird und sich zersetzt.

Die so hergestellte Stammlösung kann bis zu ihrer Verwendung in Trockeneis eingefroren werden.
In ganz entsprechender Weise stellt man sich auch eine Stammlösung des freien Liganden in dem Lösungsmittelgemisch bei -30^0 her.

Herstellung der einzelnen Proben:

Eine dünnwandige Tropfpipette wird einige Sekunden in das Kölbchen mit der Komplexlösung getaucht, um Temperaturausgleich zu bewirken. Ein Schliffaufsatz gestattet es auch hier, unter N_2 zu arbeiten (s. Abb. 10, S. 41).
Dann werden ca. 0.4 ml der Komplex-Stammlösung entnommen und rasch in ein ebenfalls auf -30^0 gekühltes NMR-Röhrchen gegeben. Das Röhrchen wurde vorher mit genau bekannten Mengen von Lösungsmittelgemisch bei -30^0 gefüllt und durch Abmessen der Meniskushöhe geeicht. Zur Eichung wurde eine Präzisionsspritze gebraucht, wie man sie in der präp. Gaschromatographie verwendet.
So läßt sich durch Ablesen der Miniskushöhe der in das Röhrchen eingefüllten Komplexstammlösung ihre Menge sehr genau bestimmen.

Nach Zugabe einer bekannten Menge an Ligand-Stammlösung kann die zur Auswertung wichtige Gesamtkonzentration an Acetylen bestimmt werden. Um keine Verfälschungen der Konzentration zu erhalten, wird der verwendete Standard (Cyclohexan) erst nach der Messung der NMR-Signale zugegeben.

Damit sind alle notwendigen Größen bekannt; mit den Lagen der einzelnen Peaks im NMR-Spektrum können Punkte auf einer Geraden berechnet werden.

Tabelle 8 Berechnung von K_c und wahrer chem. Verschiebung für DMA · AuCl
Eingewogen: 48.9 mg/5 ml (Nitrobenzol/$CDCl_3$)

Probe	$\delta-\delta_{Lig.} = \Delta\delta_{beob.}$ cm	$10^2 \cdot C_A^o$ Mol/L	$10^2 \cdot C_D^o$ Mol/L	$10^2 \cdot C_A^o/\Delta\delta_{beob.}$ Mol/L · cm
1	10.04	3.42	43.63	3.41
2	8.64	3.41	52.10	3.95
3	8.03	3.40	60.74	4.23
4	7.04	3.39	65.93	4.50
5	6.23	3.38	71.98	5.42
6	6.98	3.37	76.16	4.83
7	5.58	3.30	65.01	5.90
8	5.64	3.29	98.85	5.82

Aus der erhaltenen Geraden (s. S. 11): tg α = 0.056, K_c = 6.29 L/Mol
wahre chem. Verschiebung: 7.66 τ (gegen TMS)

Tabelle 9 Berechnung von K_c und wahrer chem. Verschiebung für $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$
Eingewogen: 51.8 mg/5 ml (Nitrobenzol/$CDCl_3$)

Probe	$\delta-\delta_{Lig.} = \Delta\delta_{beob.}$ cm	$10^2 \cdot C_A^o$ Mol/L	$10^2 \cdot C_D^o$ Mol/L	$10^2 \cdot C_A^o/\Delta\delta_{beob.}$ Mol/L · cm
1	11.25	1.609	5.201	14.25
2	10.05	1.604	6.163	15.89
3	8.00	1.597	7.421	19.82
4	7.20	1.585	8.382	21.95
5	6.18	1.571	9.564	25.33
6	5.60	1.549	12.162	27.65
7	5.98	1.557	11.001	26.00
8	3.65	1.523	15.583	41.7

Aus der erhaltenen Geraden (s. S. 20): tg α = 0.0258, K_c = 369 L/Mol
wahre chem. Verschiebung: 6.97 τ (gegen TMS)

Tabelle 10 Berechnung von K_C und wahrer chem. Verschiebung für Hexin · AuCl

Eingewogen: 252.5 mg/5 ml (Nitrobenzol/$CDCl_3$)

Probe	$\delta - \delta_{Lig.} = \Delta\delta_{beob.}$ cm	$10^2 \cdot C_A^O$ Mol/L	$10^2 \cdot C_D^O$ Mol/L	$10^2 \cdot C_A^O / \Delta\delta_{beob.}$ Mol/L · cm
1	7.25	16.07	22.33	2.217
2	6.40	15.42	27.94	2.410
3	5.55	14.75	33.61	2.655
4	4.95	14.23	38.00	2.873
5	3.85	13.22	46.81	3.435
6	3.60	12.36	53.79	3.437
7	2.80	11.27	63.00	4.025
8	2.35	10.03	73.90	4.275

Aus der erhaltenen Geraden (s. S. 10): tg α = 0.0478, K_C = 5.98

wahre chem. Verschiebung: 7.17 τ (gegen TMS, nur das Quartett wurde betrachtet).

6) π- DMA · Au_2Cl_6

Darstellung

814 mg $AuCl_3$ (2.68 mMol) in 10 ml abs. CH_2Cl_2 werden bei -40^0 mit 85 mg DMA (1.61 mMol) in 5 ml CH_2Cl_2 langsam versetzt (5 Min.). Nach wenigen Minuten hat alles $AuCl_3$ abreagiert und es ist eine intensiv rote Lösung entstanden, die sofort mit 20 ml Pentan von -78^0 versetzt und auf -78^0 abgekühlt wird. Dabei scheidet sich ein ziegelroter Niederschlag aus. Dieser wird bei -78^0 abfiltriert, mit gekühltem Pentan gewaschen und bei -40^0/0.1 Torr 10 Min. lang getrocknet.

$C_4H_6 \cdot Au_2Cl_6$ (661.0)

10.380 mg Subst.: 3.000 mg CO_2, 1.120 mg H_2O, 6.231 mg Au

Ber. C 7.23 H 0.91 Au 59.6

Gef. C 7.89 H 1.21 Au 60.1

Umsetzung mit Pyridin

420 mg DMA · Au_2Cl_6 (0.64 mMol) werden bei -78^0 in 1 ml $CDCl_3$ gelöst und sofort mit einem Überschuß an Pyridin versetzt. Als unlöslicher Niederschlag bildet sich Pyr · $AuCl_3$

(485 mg, 98%). Das Filtrat wird NMR-spektroskopisch untersucht. Es zeigt nur die Anwesenheit von freiem DMA an (8.32 τ). Das Pyr · $AuCl_3$ wird durch IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat identifiziert.

NMR-Spektrum

Die Lösungen von π-DMA · Au_2Cl_6 in CH_2Cl_2 oder $CDCl_3$ eignet sich zur Aufnahme von NMR-Spektren. Die Proben dürfen aber erst unmittelbar vor der Messung bereitet werden, da sonst ein sich bildender unlöslicher Niederschlag die Messung unmöglich macht. Das NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 7.56 τ.

Umsetzung mit DMA

Die Umsetzung von π-DMA · Au_2Cl_6 mit überschüssigem DMA bei -40^0 in CH_2Cl_2 liefert DMA_2 · Au_2Cl_4 und als organisches Reaktionsprodukt trans-3.4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten in der Mutterlauge, welches durch sein NMR-Spektrum (Singulett bei 8.24 und 8.35 τ) identifiziert wird.

7) σ-DMA · Au_2Cl_6

Darstellung

Lösungen von π-DMA · Au_2Cl_6 scheiden bei -30 bis -78^0 schnell und quantitativ einen orangegelben Niederschlag aus. Dieser wird bei -78^0 abfiltriert, mit gekühltem Pentan gewaschen und bei 0.1 Torr und -40^0 1 Stde. lang getrocknet.
Das feinkristalline Pulver hat die Zusammensetzung DMA · Au_2Cl_6.

C_4H_6 · Au_2Cl_6 (661.0)

3.976 mg Subst.: 0.879 mg CO_2, 0.401 mg H_2O, 2.379 mg Au

Ber.	C	7.26	H	0.91	Au	59.7
Gef.	C	6.93	H	1.13	Au	59.9

Die Unlöslichkeit der Substanz vereitelt die Aufnahme ihres NMR-Spektrums.

Umsetzung mit DMA

620 mg σ-DMA · Au_2Cl_6 (0.94 mMol), suspendiert in 10 ml abs. Methylenchlorid, werden unter Rühren mit 50 mg DMA (0.92 mMol) versetzt und 20 Min. lang bei -78^0 gerührt.

Das Aussehen des Niederschlages ändert sich nicht. Nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen in der üblichen Weise werden 650 mg der orangegelben Verbindung σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ erhalten.

$C_8H_{12} \cdot Au_2Cl_6$ (715.0)

11.802 mg Subst.: 3.566 mg CO_2, 1.080 mg H_2O, 6.482 mg Au

Ber.	C	13.45	H	1.68	Au 55.20
Gef.	C	13.13	H	1.63	Au 54.90

Umsetzung mit Pyridin

680 mg σ-$DMA \cdot Au_2Cl_6$ (1.04 mMol) werden in 5 ml abs. CH_2Cl_2 bei -70^0 suspendiert und mit einem kleinen Überschuß (1.05 Pyr/Au) Pyridin versetzt. Dann wird unter Rühren langsam auf Zimmertemperatur aufgetaut. Das gebildete $Pyr \cdot AuCl_3$ wird abfiltriert:

190 mg (0.498 mMol, entspricht der Hälfte des eingesetzten $AuCl_3$), identifiziert durch ihr IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat.

Das Filtrat enthält 210 mg der Verbindung $DMA \cdot Pyr \cdot AuCl_3$ (Gewichtsbestimmung des Eindampf-Rückstandes 0.482 mMol), die durch ihr NMR- und IR-Spektrum als identisch mit der in den folgenden Abschnitten charakterisierten Substanz erkannt werden. Das darin enthaltene Au(III) entspricht der anderen Hälfte des eingesetzten $AuCl_3$.

8) π-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$

Darstellung

110 mg DMA (2.0 mMol) werden auf einmal zu einer Suspension von 540 mg $AuCl_3$ (1.75 mMol) in 5 ml abs. Methylenchlorid zugegeben. Nach 5 Min. ist eine intensiv rote Lösung entstanden. Die Temperatur kann zwischen -35 und -60^0 liegen. Auf Zugabe von 15 ml kaltem Pentan (-78^0) wird ein ziegelroter Niederschlag ausgefällt. Unter Rühren wird auf -78^0 abgekühlt und dann bei dieser Temperatur abfiltriert. Nach dem Waschen mit kaltem Pentan wird bei -40^0 und 0.1 Torr 1 Stde. lang getrocknet. Die Verbindung stellt ein rotorangefarbenes feinkristallines Pulver dar.
Ausbeute: 500 mg (80% des einges. Au).

$C_4H_6 \cdot AuCl_3$ (357.5)

20.900 mg Subst.: 10.320 mg CO_2, 3.530 mg H_2O, 11.590 mg Au

Ber.	C	13.45	H	1.68	Au	55.20
Gef.	C	13.48	H	1.89	Au	55.45

Das NMR-Spektrum muß wie im Falle des Komplexes π-DMA $\cdot Au_2Cl_6$ sehr rasch aufgenommen werden, da sonst ein ausfallender Niederschlag sehr stört. Als Lösungsmittel eignet sich CH_2Cl_2 und $CDCl_3$.
Es wird ein Singulett bei 7.36 τ gefunden.

Umsetzung mit Pyridin

400 mg π-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ (1.12 mMol) werden in 5 ml abs. CH_2Cl_2 bei -70^0 gelöst und mit einem Überschuß an Pyridin versetzt. Sofort scheidet sich ein Niederschlag von $Pyr \cdot AuCl_3$ aus (420 mg, 96 % des eingesetzten Au). $Pyr \cdot AuCl_3$ wird durch seinen Schmelzpunkt, sein IR-Spektrum und seine Analyse identifiziert (Schmp. 223-225^0, Lit. 225^0).

$C_5H_5N \cdot AuCl_3$ (382.5)

8.380 mg Subst.: 4.938 mg CO_2, 1.080 mg H_2O, 4.350 mg Au

7.616 mg Subst.: 0.245 ccm N_2 bei 26^0 und 722 Torr

Ber.	C	15.70	H	1.32	N	3.66	Au	51.50
Gef.	C	15.72	H	1.44	N	3.49	Au	51.79

Das Filtrat der Reaktion enthält nur DMA, das durch sein NMR-Spektrum (Singulett bei 8.32 τ) identifiziert wird.

9) σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$

Darstellung

Lösungen von π-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ scheiden bei -30 bis -78^0 schnell und quantitativ einen orangegelben Niederschlag ab.
Durch Waschen mit gekühltem Pentan und Trocknen wie üblich bei 0.1 Torr und -40^0 wird ein orangegelbes, feinkristallines Pulver erhalten, das ebenfalls die Zusammensetzung $DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ besitzt.

$C_8H_{12} \cdot Au_2Cl_6$ (715.0)

18.660 mg Subst.: 7.186 mg CO_2, 2.780 mg H_2O, 8.286 mg Au

Gef. C 13.08 H 2.08 Au 55.28

Ein NMR-Spektrum kann wegen der Unlöslichkeit der Verbindung nicht erhalten werden.

Umsetzung mit Pyridin

670 mg σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ (0.94 mMol) werden bei -78^0 in 5 ml abs. CH_2Cl_2 suspendiert und mit einem kleinen Überschuß (1.05 Pyr/Au) reinsten Pyridins versetzt. Dann wird langsam auf Zimmertemperatur aufgetaut. Der Niederschlag wird abfiltriert. Er besteht aus $Pyr \cdot AuCl_3$, wie IR-Spektrum und Schmelzpunkt (223-225°, Lit. 225°) zeigen. Ausbeute: 350 mg $Pyr \cdot AuCl_3$ (0.92 mMol, entspr. der Hälfte des einges. $AuCl_3$).

Das Filtrat der Reaktion kann NMR-spektroskopisch untersucht werden. Es zeigt die Quartetts von $DMA \cdot Pyr \cdot AuCl_3$ (7.62 und 7.95 τ, J = 1.6 Hz) und das Singulett des DMA (8.32 τ). Die Integrale verhalten sich wie 1 : 1 (s. NMR-Spektrum S. 30). Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kann die Verbindung $DMA \cdot Pyr \cdot AuCl_3$ isoliert werden. Es sind 420 mg davon entstanden (0.96 mMol), entspr. der Hälfte des einges. $AuCl_3$.

Umsetzung mit DMA

a) DMA im Überschuß

Suspensionen von σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ in CH_2Cl_2 ergeben in der üblichen Ausbeute von 70% mit DMA im Überschuß innerhalb von 60 Min. die Verbindung $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$. Die Temperatur kann zwischen -40^0 und -78^0 liegen. In der Mutterlauge der Reaktion wird nur trans-3.4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten durch seine NMR-Signale festgestellt (Singuletts bei 8.24 und 8.35 τ).

b) DMA: σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ = 1 : 1

615 mg σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ (0.86 mMol), suspendiert bei -60^0 in 10 ml abs. CH_2Cl_2 werden mit 47 mg DMA (0.87 mMol) in 2 ml CH_2Cl_2 auf einmal versetzt. Innerhalb von 60 Min. entsteht aus dem orangeroten σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ ein zitronengelber Niederschlag. Das Filtrat davon enthält kein DMA, dafür praktisch nur trans-3.4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten. Der zitronengelbe Niederschlag wird nach dem Waschen mit gekühltem Pentan und Trocknen bei 0.1 Torr und -30^0 in 5 ml CH_2Cl_2 bei -60^0 mit Pyridin im Über-

schuß versetzt. Es wird auf Zimmertemperatur erwärmt und das ausgeschiedene $Pyr_2 \cdot Au_2Cl_4$ abfiltriert. IR-Spektrum und Schmelzpunkt stimmen mit den von K. Nowak [9] angegebenen Daten überein.
Das Filtrat enthält DMA als Hauptprodukt neben einer kleinen Menge des Dichlor-tetramethyl-cyclobutens. Beide werden durch ihr NMR-Spektrum identifiziert.

Umsetzung mit Tolan

515 mg σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ (0.72 mMol) werden bei -70^0 in 10 ml abs. CH_2Cl_2 suspendiert und mit einem 5fachen Überschuß Tolan versetzt. Es wird 2 Stdn. bei der genannten Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei graubraun. Es bildet sich ein grauer bis gelber, aus feinen Kristallnadeln bestehender Niederschlag; dieser wird bei -40^0 abfiltriert und mit kaltem Methylenchlorid und Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen in der üblichen Weise werden 420 mg Tolan $\cdot Au_2Cl_4$ erhalten (0.59 mMol, 81% des einges. Au).

$C_{14}H_{10} \cdot Au_2Cl_4$ (714.0)

7.240 mg Subst.:		6.369 mg CO_2,		0.960 mg H_2O,		3.973 mg Au
	Gef.	C	24.01	H	1.48	Au 54.88

Das Filtrat enthält keine einheitliche Substanz; sein NMR-Spektrum ist nicht deutbar.

Zersetzungsreaktionen

a) Bei -40^0 werden 480 mg σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ in 5 ml abs. CH_2Cl_2 5 Stdn. lang gerührt. Es tritt keine Veränderung des Komplexes ein. Durch Zusatz von überschüssigem Pyridin entstehen wieder DMA, DMA $\cdot$ Pyr $\cdot AuCl_3$ und Pyr $\cdot AuCl_3$ im Verhältnis 1 : 1 : 1.

b) Bei -20^0 werden 816 mg σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ in 5 ml abs. CH_2Cl_2 5 Stdn. lang gerührt. Der Niederschlag wird wenig heller. Er wird bei -40^0 abfiltriert. Zum Filtrat wird Cyclohexan als Tracer zugesetzt und dann ein NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigt praktisch nur die Singuletts des Dichlor-tetramethyl-cyclobutens (8.24 und 8.35 τ). Durch Vergleich der Integrale von Singulett des Cyclohexans und denen des Cyclobutenderivats wird seine Menge zu 34 mg bestimmt. (34 mg = 0.19 mMol).

Der Niederschlag wird in 5 ml abs. CH_2Cl_2 bei -40^0 aufgenommen und mit 190 mg Pyridin (2.40 mMol) versetzt. Nach dem Auftauen auf Zimmertemperatur wird der jetzt

gebildete Niederschlag abfiltriert. Nach dem Waschen mit CCl_4 und Pentan werden 125 mg $Pyr_2 \cdot Au_2Cl_4$ (0.18 mMol, 12% des einges. Au) erhalten. Sie werden durch IR-Spektrum und Schmelzpunkt (230-232°, Lit. 230-234°) [9] identifiziert.

Filtrat und Waschlösungen werden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum bei 20° entfernt. Es werden 820 mg $DMA \cdot Pyr \cdot AuCl_3$ erhalten, die durch IR-Spektrum und NMR-Spektrum identifiziert werden.
820 mg entspr. 1.88 mMol (88% des einges. Au).

Gesamtbilanz:

Eingesetzt: 816 mg σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ (1.14 mMol bzw. 2.28 mMol "$DMA \cdot AuCl_3$")
Isoliert: 820 mg $DMA \cdot Pyr \cdot AuCl_3$ (1.88 mMol)
125 mg $Pyr_2 \cdot Au_2Cl_4$ (0.18 mMol bzw. 0.36 mMol "$Pyr \cdot AuCl_3$")
34 mg trans-3.4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten.
Durch NMR nachgewiesen: (0.19 mMol bzw. 0.38 mMol "DMACl")

c) Bei 0° werden 620 mg σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ in 5 ml abs. CH_2Cl_2 suspendiert und 5 Stdn. lang gerührt. Es tritt rasch Zersetzung unter Schwarzfärbung durch Goldabscheidung ein. Das Filtrat enthält nur trans-2.3-Dichlor-buten-(2). Dieses wird durch sein NMR-Spektrum identifiziert (Singulett bei 7.80 τ).

10) $DMA \cdot Pyr \cdot AuCl_3$

Darstellung

Die Herstellung von $DMA \cdot Pyr \cdot AuCl_3$ erfolgt analog zur obigen Zersetzungsreaktion von σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ bei -20°.
Dazu werden 620 mg σ-$DMA_2 \cdot Au_2Cl_6$ (0.82 mMol) in 10 ml abs. CH_2Cl_2 bei -20° suspendiert und 5 Stdn. lang bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird mit 135 mg Pyridin (1.71 mMol) versetzt und langsam unter Rühren die Temperatur auf +20° gesteigert. Der Niederschlag von $Pyr_2 \cdot Au_2Cl_4$ wird abfiltriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum ganz abgezogen und durch Waschen mit Pentan überschüssiges Pyridin entfernt. Der gelbe Rückstand wird zur Reinigung in CCl_4 aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel wieder entfernt.
Ausbeute: 605 mg $DMA \cdot Pyr \cdot AuCl_3$ (1.39 mMol, 85% des einges. Au) Schmp. 63-67°

NMR-Spektrum (in CCl_4, CH_2Cl_2, $CDCl_3$ oder Benzol):
Quartetts bei 7.73 und 8.07 τ; J = 1.6 Hz.
IR-Spektrum s. Abb. 7, S. 28.

$C_9H_{11}N \cdot AuCl_3$ (436.5)

7.460 mg Subst.:		6.791 mg CO_2,		1.730 mg H_2O,		3.081 mg Au		
5.475 mg Subst.:		0.147 ccm N_2 bei 26° und 736 Torr						
	Ber.	C	24.72	H	2.52	N	3.19	Au 45.20
	Gef.	C	24.84	H	2.60	N	2.91	Au 44.80

11) Umsetzungen von $AuCl_3$ mit Acetylencarbonsäureestern

a) ADM · $AuCl_3$ (ADM = Acetylendicarbonsäuredimethylester 674 mg $AuCl_3$ (2.22 mMol), bei -50° in 10 ml abs. Methylenchlorid suspendiert, werden mit 2.6 g ADM (12.3 mMol) auf einmal versetzt.
Nach einer Stunde hat alles $AuCl_3$ reagiert und eine orangerote Lösung ist entstanden. Zu dieser Lösung werden 30 ml gekühltes Pentan (-78°) in Portionen unter Rühren zugefügt. Es bildet sich ein rotes Öl; die überstehende Lösung ist fast farblos. Sie wird abdekantiert und dann das Öl mit 2 ml CH_2Cl_2 und 2 ml Pentan bei -30° 10 Min. lang gerührt. So erhält man aus dem Öl einen filtrierbaren, festen Niederschlag. Bei -40° wird abfiltriert und mit kaltem Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen bei -20° und 0.1 Torr erhält man ein orangegelbes Pulver, das schon bei ca. -10° schmilzt. Die Schmelze ändert ihr Aussehen bei Temperaturerhöhung auf +10° nicht. Oberhalb dieser Temperatur tritt langsam Grünfärbung ein.
Ausbeute: 789 mg (93%).

$C_6H_6O_4 \cdot AuCl_3$ (445.0)

8.380 mg Subst.:		4.938 mg CO_2,		1.080 mg H_2O,		3.723 mg Au		
	Ber.	C	16.15	H	1.35	Au	44.20	
	Gef.	C	15.84	H	1.44	Au	44.36	

Das NMR-Spektrum von ADM · $AuCl_3$ zeigt ein Singulett bei 6.08 τ ($CDCl_3$, -30°, int. TMS).

Reaktion von ADM · $AuCl_3$ mit Pyridin

Bei -20° werden 250 mg ADM · $AuCl_3$ in 2 ml $CDCl_3$ gelöst und mit einem Überschuß an Pyridin versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag von Pyr · $AuCl_3$ (identifiziert durch

IR-Spektrum und Schmelzpunkt) wird abfiltriert und vom Filtrat ein NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigt das Singulett des ADM bei 6.16 τ.

b) TSE · $AuCl_3$ (TSE = Tetrolsäureäthylester)

685 mg $AuCl_3$ (2.27 mMol) in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei -55^0 mit 286 mg Tetrolsäureäthylester (2.55 mMol) eine Stunde lang gerührt. Sobald das $AuCl_3$ gelöst ist, wird in eine gekühlte Vorlage (-30^0) filtriert. Man erhält eine klare, orangegelbe Lösung, von der im Vakuum bei -20^0 alles Lösungsmittel abgezogen wird. Gegen Ende des Absaugens quillt die Substanz auf und wird schließlich fest. Man gibt kaltes Pentan zu und kratzt die Substanz von der Gefäßwand. Bei -30^0 wird abfiltriert und dann bei derselben Temperatur und 0.1 Torr 1 Stde. lang getrocknet.
Die Substanz stellt ein bei ca. -20^0 schmelzendes, orangegelbes Pulver dar. Die Ausbeute beträgt 730 mg (82% des einges. Goldes).

$C_6H_8O_2 \cdot AuCl_3$ (415.5)

9.530 mg Subst.:		5.941 mg CO_2,		1.770 mg H_2O,		4.406 mg Au
	Ber.	C 17.33	H	1.93	Au	47.40
	Gef.	C 17.01	H	2.08	Au	46.91

Das NMR-Spektrum der Verbindung (in $CDCl_3$, -20^0) zeigt eine Reihe nicht deutbarer, unaufgelöster Peaks:

Singuletts (?) bei 2.72; 4.70 und 8.02 τ

Triplett (?) bei 8.73 τ; J = 7.5 Hz

Quartett (?) bei 7.50 τ; J ca. 8 Hz

Quartett (?) bei 5.79 τ; J ca. 8 Hz

Mit Pyridin kann TSE nicht wieder freigesetzt werden.
Die im "Komplex" gefundenen Peaks werden wenig verändert wieder erhalten.

c) PPM · $AuCl_3$ (PPM = Phenylpropiolsäure-methylester)

Bei -60^0 werden 1.50 g $AuCl_3$ (5.0 mMol) in 10 ml abs. Methylenchlorid suspendiert. 1.77 g PPM (11.1 mMol) in 5 ml CH_2Cl_2 werden auf einmal zugegeben. Nach 45 Min. ist alles $AuCl_3$ gelöst. Es ist eine orangerote, schwach trübe Lösung entstanden. Sie wird abfiltriert und bei -20^0 alles Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Beim Abdestillieren der letzten Lösungsmittelreste quillt die Substanz auf und wird fest. Unter Pentan

(-30^0) wird die Verbindung von der Gefäßwand gekratzt und dann bei -40^0 abfiltriert. Bei -30^0 und 0.1 Torr wird eine Stunde lang getrocknet. Die Verbindung stellt ein orangerotes Pulver dar, das ab ca. -10^0 schmilzt.

$C_{10}H_8 \cdot AuCl_3$ (463.5)

8.034 mg Subst.: 5.577 mg CO_2, 1.750 mg H_2O, 3.571 mg Au

Ber.	C	25.90	H	1.73	Au	42.40
Gef.	C	25.74	H	2.40	Au	42.20 +)

+) eigene Bestimmung

164.25 mg Subst. ergeben 69.21 mg Au.

Das NMR-Spektrum der Substanz (in $CDCl_3$ bei -30^0) zeigt eine Reihe sehr breiter, nicht deutbarer Peaks. Mit Pyridin wird PPM nicht wieder freigesetzt.

12) Umsetzung von Hexamethyl-Dewarbenzol mit $AuCl_3$

777.9 mg $AuCl_3$ (2.56 mMol) in 10 ml CH_2Cl_2 werden mit 1.14 g Hexamethyl-Dewarbenzol (7.17 mMol), gelöst in 10 ml CH_2Cl_2, auf einmal versetzt. Nach einer halben Stunde Rühren bei -78^0 wird in eine gekühlte Vorlage abfiltriert und dann kalter Petroläther zugesetzt. Das zunächst entstandene gelbe Öl wandelt sich nach wenigen Min. durch Rühren in einen gelben Kristallbrei um. Dieser wird abfiltriert, bei -78^0 mit abs. Äther gewaschen und 15 Min. bei -25^0 und 0.1 Torr getrocknet.

$C_{12}H_{18}Cl_5Au$ (536.5)

7.730 mg Subst.: 7.584 mg CO_2, 2.380 mg H_2O, 2.830 mg Au

Ber.	C	26.86	H	3.39	Au	36.71
Gef.	C	26.78	H	3.45	Au	36.61

Das NMR-Spektrum der Verbindung (-60^0, CH_2Cl_2) zeigt 4 Singuletts bei 7.73, 8.05, 8.32 und 8.42 τ im Verhältnis 2:1:2:1.

Literaturverzeichnis

1) C.D.M. Beverwijk u. G.J.M. van der Kerk, Organomet.Chem.Rev. 5 1970 A (215)

2) P.H. Plesch, Cationic Polymerisation and Related Complexes, Cambridge 1953, S. 40

3) F.L. Bowden u. A.B.P. Lever, Organomet.Chem.Rev. 3 1968 (227)

4) A.J. Chalk, J.Amer.chem.Soc. 86 4733 (1964)

5) R. Hüttel, H. Reinheimer u. H. Dietl, Chem.Ber. 99 462 (1966)

6) R. Hüttel u. H. Reinheimer, Chem.Ber. 99 2778 (1966)

7) R. Hüttel, H. Reinheimer u. K. Nowak, Chem.Ber. 101 3761 (1968)

8) Diss. H. Reinheimer, Univ. München 1967

9) Diss. K. Nowak, Univ. München 1967

10) G.E. Coates u. C. Parkin, J.chem.Soc. (London) 3220 (1962)

11) Diss. P. Schneller, Univ. Hamburg 1968

12) S. Winstein u. H.J. Lucas, J.Amer.chem.Soc. 60 836 (1938)

13) M.J.S. Dewar, Bull.Soc.chim.France 18 C 71 (1951)

14) M.J.S. Dewar, J.Chem.Soc. (London) 1946 406

15) J. Chatt u. L.A. Duncanson, J.chem.Soc. (London) 1953 2939

16) J.A. Wunderlich u. D.P. Meller, Acta Cryst. 7 130 (1954); 8 57 (1955)

17) F.R. Hartley, Chem.Reviews 69 (1969) 799

18) R.L. Hurst u. G. Wilkinson, Inorg.Chem. 4 1270 (1965)

19) J. Chatt, G.A. Rowe u. A.A. Williams, Proc.chem.Soc. (London) (1957) 208

20) J.O. Glanville, J.M. Stewart u. S.O. Grim, J.organomet.Chem. 7 (1967) 9

21) J.H. Nelson, K.S. Wheelock, L.C. Cusachs u. H.B. Jonassen, J.Amer.chem.Soc. 91 7005 (1969)

22) J.E. Orgel, J.chem.Soc. (London) 4186 (1958)

23) M. Nakamo, N.J. Nakamo u. T. Higuchi, J.Phys.Chem. 71 3954 (1967)

24) H.J. Lucas, R.S. Moore u. D. Pressman, J.Amer.chem.Soc. 65 (1943) 227

25) F.R. Hepner, K.N. Trueblood u. H.J. Lucas, J.Amer.chem.Soc. 74 (1952) 1333

26) R. Criegee, J. Decker, W. Engel, P. Ludwig u. K. Noll, Chem.Ber. 96 2362 (1963)

27) Nach Doz. Dr. Griesbaum, mitgeteilt durch Prof. R. Criegee

28) R. Criegee u. A. Moschel, Chem.Ber. 92 2181 (1959)

29) R. Glockling, J.chem.Soc. (London) 1955 716

30) F. Glockling u. D. Kingston, J.chem.Soc. (London) 1959 3001

31) G.M. Whitesides u. Ch. P. Casey, J.Amer.chem.Soc. 88 4541 (1966)

32) T.J. Katz u. E.H. Gold, J.Amer.chem.Soc. 86 1601 (1964)

33) W.Schäfer u. H. Hellmann, Angew.Chem. 79 566 (1967)

34) J.B. Koster, G.J. Timmermans u. H. van Bekkum, Synthesis 139 (1971) 3

35) J.G. Traynham u. M.F. Sehnert, J.Amer.chem.Soc. 78 (1956) 4024

36) J.G. Traynham u. J.R. Olechowski, J.Amer.chem.Soc. 81 (1959) 571

37) M.A. Muhs u. F.T. Weiss, J.Amer.chem.Soc. 84 (1962) 4697

38) J. Chatt, B.L. Shaw u. A.A. Williams, J.chem.Soc. (London) (1962) 3269

39) J. Chatt, R.G. Guy u. L.A. Duncanson, J.chem.Soc. (London) (1961) 827

40) G.R. Davies, W. Hewersten, R.H.B. Mais u. P.G. Owsten, Chem.Commun. 1967, 423

41) H.C. Longuet-Higgins u. L.E. Orgel, J.chem.Soc. (London) (1956) 1969

42) R. Criegee, Angew.Chem. 74 703 (1962)

43) H.A. Brune, H.P. Schwab, W. Wolff u. H. Hüther, Tetrahedron (London) 27 4361 (1971)

44) A.W. Francis, J.Amer.chem.Soc. 73 (1951) 3709

45) F.S. Mathews u. W.W. Lipscomb, J.Amer.chem.Soc. 80 (1958) 4745

46) R.M. Keefer, L.J. Andrews u. R.E. Kepner, J.Amer.chem.Soc. 71 (1949) 3906

47) H.W. Quinn u. D.N. Glew, Canad. J.Chem. 40 (1962) 1103

48) D.W.A. Sharp u. A.G. Sharpe, J.chem.Soc. (London) (1956) 1855

49) R.E. Rundle u. H.H. Gorig, J.Amer.chem.Soc. 72 (1950) 5337

50) H.D. Bartunik, unveröffentlicht.

51) H.D. Bartunik, W. Potzel, R.L. Mößbauer u. G. Kaindl, Z.Physik 240 1 (1970)

52) R.H. Herber in "The Mößbauer Effect and Its Application in Chemistry, S. 9; Advances in Chemistry Series 68, American Chemical Society Publications

53) C. Renz, Z.anorg.allg.Chem. 36 100 (1903)

54) M.S. Kharasch u. H.S. Isbell, J.Amer.chem.Soc. 52 2919 (1930)

55) H. Suhr, Anwendungen d. kernmagnet. Resonanz in d. Org.Chemie S. 163 (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965)

56) H. Funk u. H. Köhler, Z.anorg.allg.Chem. 294 233 (1958)

57) R. Hüttel, P. Tauchner u. H. Forkl, Chem.Ber. 105 (1972) 1

58) L.J. Irvin u. M.M. Falkof, Org.Syntheses Coll.Vol. III, 350 (1955)

59) C.D. Hurd u. A. Tockman, J.org.Chemistry 23 1087 (1958)

60) H.H. Freedman u. A.M. Frantz jr., J.Amer.chem.Soc. 84 4165 (1962)

61) A.T. Blomquist u. P.M. Maitlis, J.Amer.chem.Soc. 84 2230 (1962)

62) J. Kolthoff, J.Amer.chem.Soc. 46 2009 (1924)

63) A.T. Morse u. L.C. Leitch, Canad.J.Chem. 33 6 (1955)

Lebenslauf

Am 16.1.1945 wurde ich als Sohn des Verwaltungsinspektors Hans Forkl und der Sekretärin Maria Forkl, geb. Heueis, in Tepl/ CSR geboren.

Seit der Vertreibung aus der CSR (1946) ist unser Wohnsitz Fürstenfeldbruck. Dort besuchte ich 4 Jahre die Volksschule und 9 Jahre die Oberrealschule.

Nach dem Abitur (22.7.1964) begann ich im Wintersemester 1964/65 das Studium der Chemie an der Universität München. Die Diplomvorprüfung legte ich dort im Jahre 1967 ab, die Diplomhauptprüfung am 15.7.1969.

Anschließend begann ich unter der Anleitung von Prof. Dr. R. Hüttel im Institut für Organische Chemie der Universität München mit der Diplom- und Doktorarbeit.
Den akademischen Grad eines Diplomchemikers erhielt ich im August 1970.